

Modifizier und neue Flammschutzmittel für Epoxidharzformulierungen

Modifier and novel flame retardants for epoxy resin formulations



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

Dissertation

von **Dipl.-Ing. Christian Markus Schmidt**

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Zweitgutachter: Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung:

15. März 2019

Tag der mündlichen Prüfung:

06. Mai 2019

Schmidt, Christian Markus: Modifier und neue Flammschutzmittel für Epoxidharzformulierungen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-87012
Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2019

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses>

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Prof. Dr. Manfred Döring im Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in der Abteilung Polymersynthese seit Juli 2013 durchgeführt.

I. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Manfred Döring für die Stellung des Promotionsthemas, die hervorragende Betreuung und Unterstützung sowie den nötigen wissenschaftlichen Freiraum, um diese Arbeit anzufertigen. Ebenfalls möchte ich Herrn Prof. Dr. Rehahn, meinem betreuenden Professor an der TU Darmstadt, danken, da er mir ermöglicht hat meine Promotionsarbeit am Fraunhofer LBF unter dem Schirm der TU Darmstadt zu erstellen.

Außerdem möchte ich mich bei der Firma Airbus für die Finanzierung von Teilen meiner Arbeit und bei allen Beteiligten der durchgeführten Projekte bedanken.

Allen Mitarbeitern, mit denen ich in meiner Zeit am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit (LBF) zu tun hatte, danke ich für das gute Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft.

Hervorheben möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Michael Ciesielski, der mich mit seinem wissenschaftlichen Rat und seinen wertvollen Hilfeleistungen beim Anfertigen der Arbeit unterstützt hat.

Meinen ehemaligen Kollegen Jens Reuter, Bettina Weber, Kim Garth, Maria Gokhale-Stec, Benjamin Grooß, Katja Utaloff, Katherina Toran und Tobias Schuster, danke ich zudem für die vielen tollen Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeit. Bleibt weiterhin so kollegial und unternehmungslustig!

Für die Unterstützung bei den analytischen Methoden bedanke ich mich bei Helena Mertyn (DSC, TGA), Dr. Frank Malz (NMR), Nico Apel (GPC), Dr. Dirk Lellinger (DMA) und Lara Greiner (Cone). Für die Unterstützung bei der Probenherstellung und den mechanischen Untersuchungen danke ich Axel Nierbauer und Felix Weidmann, Herrn Dr. Olaf Fuhr vom Institut für Nanotechnologie (INT), danke ich für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen. Gabriele Windhaus, Julia-Maria Maaß und Alexandra Kreickenbaum danke ich für die alltägliche Unterstützung.

Einen besonderen Dank schulde ich meinen Eltern, die mir das Studium und die anschließende Promotion durch ihre Unterstützung erst ermöglicht haben.

Meiner Ehefrau Catherina danke ich für den Rückhalt und die uneingeschränkte Unterstützung, nicht nur während meiner Promotion. Du hast es selbst in schweren Zeiten immer wieder geschafft, mir neuen Mut zu machen und sie gemeinsam zu überstehen. Auch meiner Tochter Annabelle möchte ich danken. Du hast mich durch dein Lachen immer wieder aufgemuntert. Ihr Zwei seid einfach unersetzlich.

„In den Wissenschaften ist viel Gewisses, sobald man sich von den Ausnahmen nicht irre machen läßt und die Probleme zu ehren weiß.“

(Johann Wolfgang von Goethe, 1749 - 1832)

FÜR Annabelle und Catherina

II. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Epoxidharzsystemen (EP-Systemen) und der Verbesserung ihrer Eigenschaften mittels Zähmodifiern, phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern und Flammschutzmitteln (FSM). Ein besonderer Fokus lag auf der Synthese neuer FSM, ihrer synergistischen Anwendung in ausgewählten EP-Systemen und dem Auffinden der vorliegenden Wirkungsmechanismen. Mögliche Anwendungen der optimierten EP-Systeme sind Matrixharze, die in faserverstärkten Leichtbaumaterialien für die Luftfahrtindustrie bzw. in Leiterplatten (PCB) eingesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet zwei Forschungsschwerpunkte: Im ersten Teil der Arbeit wurden zunächst die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von EP-Systemen bestehend aus verschiedenen Epoxidharzen und Härtern systematisch untersucht. Als Untersuchungsobjekte dienten zwei Gruppen von EP-Systemen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen (T_g), welche jeweils für Injektionstechniken wie z. B. dem RTM-Verfahren (resin transfer moulding) besonders geeignet sind. Diese wurden durch den Einsatz von Modifiern beeinflusst, wobei luftfahrtspezifische Anforderungen erreicht, Wirkmechanismen aufgeklärt und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermittelt wurden. Beide basieren auf dem Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA), auf den Einsatz von besonders toxikologisch bedenklichen Komponenten wurde gezielt verzichtet. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden für EP-Systeme geeignete phosphorhaltige FSM neu synthetisiert und getestet, hocheffiziente synergistische FSM-Kombinationen entwickelt, ihre Wirkmechanismen aufgeklärt und diese mit literaturbekannten flammgeschützten EP-Systemen verglichen.

Die Glasübergangstemperatur der ersten für Injektionstechniken geeigneten EP-Systeme liegt im Bereich von 190°C-200°C, bei einer Härtungstemperatur von max. 180°C. Ihre weiteren Materialparameter wurden mit luftfahrtspezifischen Anforderungen und dem Referenzsystem „RTM 6“ verglichen. Zunächst wurde DGEBA mit verschiedenen aromatischen Aminen (Härterkomponente) sowie mit multifunktionellen Epoxidharzen kombiniert. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) der gehärteten Proben wurden mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA, T_g (max. $\tan\delta$)) ermittelt. Mittels DSC wurde zudem der Einfluss von unterschiedlichen Härtern auf die Reaktivität der ungehärteten EP-Systeme bestimmt. Viskositäten wurden über dynamische Messungen zwischen 30°C und 200°C und isotherme Messungen bei 90°C bestimmt. Zudem wurde der Einfluss auf die Bruchzähigkeit der gehärteten Proben untersucht (Messgröße kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{IC}). Es sind folgende neu entwickelte Systeme hervorzuheben: „EXA 30“ und „HP 20“, die jeweils aus DGEBA und einem der beiden multifunktionellen Epoxidharze EXA-7250 und HP-4710 (Salicylaldehyd- bzw. Naphthalin-basiert) bestehen. Als Härter kam das aromatische Diamin 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) (M-DEA) zum Einsatz. Beide Systeme weisen eine T_g von etwa 190°C (T_g (DSC) und T_g (DMA, max. $\tan\delta$)) sowie eine Bruchzähigkeit wie das Referenzsystem RTM 6 auf (K_{IC} ca. 0,60 MPa m^{1/2}). Mit EXA 30, dessen T_g (DSC) mit 194°C die von HP 20 um 5°C übertrifft, wurden Untersuchungen zum Härtungsprozess mittels modellfreier Kinetik durchgeführt, wobei DSC-Messungen als Grundlage dienten und die Kissinger-Gleichung angewendet wurde. Diese Untersuchungen ergaben, dass die Reaktionsenthalpie von RTM 6 mit 438 J/g um 38 % höher und die Aktivierungsenergie mit 60 kJ/mol um 5 % höher als die von EXA 30 ist. Das Referenzsystem ist aufgrund der höheren Aktivierungsenergie etwas reaktionsträger als EXA 30, worauf bereits dynamische Viskositätsmessungen schließen ließen. Die Messkurven wurden zudem mit dem phänomenologischen Modell nach Kamal und Sourour (autokatalytisches Modell) beschrieben und die entsprechenden kinetischen Parameter ermittelt. Untersuchungen zur Wasseraufnahme des gehärteten Systems EXA 30 zeigten, dass diese analog zu literaturbekannten EP-Systemen und der Referenz zu Beginn nach dem zweiten Fick'schen Gesetz abläuft und dass der Diffusionskoeffizient D für das Referenzsystem und EXA 30 im Rahmen des Messfehlers gleich ist.

Das mechanische Verhalten von selektierten Systemen konnten gezielt verbessert werden. Es gelang mittels Zusatzes von Zähmodifiern die Bruchzähigkeit der EP-Systeme zu steigern, wobei sich der Hochleistungsthermoplast Polyetherimid (PEI) als am wirkungsvollsten erwies (Steigerung bis auf $K_{IC} = 0,90 \text{ MPa m}^{1/2}$). Die Wirkung dieses Zähmodifiers wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht und wurde auf die Bildung einer zweiten Phase im ausgehärteten Harz zurückgeführt, wobei mehrere literaturbekannte Wirkungsweisen von Toughenern nachgewiesen wurden, dies erklärt die besonders hohe Effizienz des Zähmodifiers PEI.

Ebenfalls wurde der Einfluss von phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern, d. h. von Phosphiten und eines im Rahmen der Arbeit synthetisierten Phosphonats, auf die T_g und die Bruchzähigkeit des EP-Systems EXA 30 erforscht. Zudem wurde der Einfluss auf das rheologische Verhalten der ungehärteten EP-Systeme untersucht. Es wurde gezeigt, dass Phosphite wie Diethylphosphit (DEP) und 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-on (DDPO) die T_g von EP-Systemen, die mit unterschiedlichen aromatischen Aminen gehärtet wurden, erhöhen. Dies war zuvor nur bei einzelnen mit aromatischen Aminen gehärteten Systemen beobachtet worden und insbesondere für mit aliphatischen Aminen gehärtete EP-Systeme untersucht worden. Diese Erhöhung nach einem erforderlichen Temperungsschritt bei 200°C bzw. 215°C beträgt für das System EXA 30 bis zu 20°C (T_g (DMA, max. $\tan\delta$)) bei Zugabe von DDPO (1 wt% P), allerdings bei deutlicher Verringerung der Bruchzähigkeit. Diese T_g -Erhöhung wird durch eine erhöhte Vernetzungsdichte verursacht, die auf einer Umesterung der Phosphite mit OH-Gruppen der Epoxidharzmatrix beruht, was auch mit NMR-Untersuchungen bestätigt wurde. Zwei Nachvernetzungsmodifizier erwiesen sich für den Injektionsprozess als gut geeignet, da sie das rheologische Verhalten am geringsten beeinflussen: Zum einen das im Rahmen der Arbeit synthetisierte makromolekulare Phosphonat Poly[DMPAc-2-THIC], welches auch im FSM-Teil der Arbeit beschrieben wird und die Viskosität bei erhöhten Temperaturen wenig beeinflusst. Beim Einsatz dieses Phosphonates (1,0 wt% P) wurde die T_g von 193°C auf 201°C gesteigert (T_g (DMA, max. $\tan\delta$)), aber der K_{IC} -Wert auf $0,52 \text{ MPa m}^{1/2}$ erniedrigt. Zum anderen kam es beim Einsatz von DEP (0,5 wt% P) zur Steigerung der T_g auf 207°C (T_g (DMA, max. $\tan\delta$)), bei nur moderater Abnahme des K_{IC} -Wertes auf $0,56 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) der zweiten für Injektionstechniken geeigneten EP-Systeme liegt im Bereich von 130°C - 150°C (T_g (DSC)), bei einer Härtungstemperatur von max. 130°C . Es wurden erneut aminisch gehärtete Systeme untersucht. Mit Hilfe der temperatur-latenten Blockierung der Nukleophilie von reaktiven cycloaliphatischen Aminen wurde ein größeres Verarbeitungsfenster erreicht (60 min bei Temperaturen um die 80°C). Hierzu wurden die beiden Amine Isophorondiamin (IPDA) und 1,2-Diaminocyclohexan (1,2-DC) mit Zinkneodecanoat (ZnNeo_2) komplexiert. Wie erwartet wurde mittels DSC-Messungen der ausgehärteten EP-Systeme, bestehend aus dem Komplex als Härter und DGEBA als EP-Harz, eine erniedrigte Reaktivität festgestellt.

Als weiterer Lösungsansatz wurde das reaktionsträgere aromatische Amin M-DEA erfolgreich mit Hilfe von Triethylamin (TEA) und Salicylsäure (SAS) in seiner Reaktivität beschleunigt, wobei mit SAS die angestrebte T_g erreicht wurde. Neben dem Härtungsmechanismus der Polyaddition (Aminhärter) wurde auch die anionische Homopolymerisation von EP-Harzen untersucht. Es wurde ein System, das aus dem Imidazoliumsalz 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM Ac) als Initiator der EP-Homopolymerisation und Dicyandiamid (DICY) als Cohärter besteht, untersucht (EMIM Ac-DICY), da dieses ein gewünschtes Härtungsverhalten aufweist. Unter Zusatz eines auf Kern-Schale-Partikeln basierenden Zähmodifiers wurde die geringe Bruchzähigkeit des EP-Systems erheblich gesteigert (K_{IC} -Werte von $0,50$ auf $0,69 \text{ MPa m}^{1/2}$ erhöht). Der Wirkmechanismus dieses Zähmodifiers wurde wie bei den vorherigen Systemen auf die Entstehung einer zweiten Phase im ausgehärteten Harz zurückgeführt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit, der sich phosphorhaltigen FSM für EP-Systeme widmet, wurde zunächst ein kommerziell erhältliches, phenolisches oligomeres FSM, das auf 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und Salicylaldehyd basiert, modifiziert. Die OH-Gruppen

wurden mittels Atherton-Todd-Reaktion bzw. nukleophiler Substitution mit den phosphorhaltigen Verbindungen DOPO sowie 2-Chloro-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid phosphoryliert und so neue oligomere FSM mit höherem Phosphorgehalt erzeugt.

Es wurden zudem mehrere molekulare Analoga, die auf Salicylaldehyd und Phosphorylchloriden basieren, synthetisiert und strukturell charakterisiert. Des Weiteren wurde an ein trifunktionelles Acrylat, welches auf 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THIC) basiert, mittels Phospha-Michael-Addition DOPO und/oder Dimethylphosphit (DMP) partiell addiert. Das noch durchschnittlich eine Acrylatgruppe je Molekül aufweisende Zwischenprodukt wurde radikalisch polymerisiert. Auf diese Weise wurden drei neue thermoplastische und somit im EP-Harz lösliche FSM, Poly[DOPAc-2-THIC], Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] und Poly[DMPAc-2-THIC], erzeugt. Im Vergleich zum literaturbekannten molekularen Analogon, DOPAc-3-THIC, hat Poly[DOPAc-2-THIC] eine um 84°C höhere thermische Stabilität (2 wt% Gewichtsverlust bei 376°C, TGA).

Die flammhemmende Wirkung und der Einfluss auf die T_g und die Bruchzähigkeit des Injektionssystems RTM 6 wurde untersucht. Es wurde festgestellt, dass die DMP-funktionalisierten THIC-Acrylat-Polymere als Nachvernetzungsmodifizierer wirken und die T_g (DSC) von 224°C auf 240°C bzw. 248°C erhöhen, bei kaum veränderter Bruchzähigkeit.

Zudem wurde der Einfluss von neuen und etablierten FSM sowie synergistischen FSM-Mischungen auf das Brandverhalten zweier EP-Systeme untersucht, welche auch für Leiterplattenanwendungen (PCB) von Bedeutung sind: Ein auf DGEBA-basiertes und ein auf einem Phenolnovolak-Epoxidharz (D.E.N. 438) basiertes Epoxidharzsystem, jeweils mit Dicyandiamid und Fenuron gehärtet. Zunächst wurden die minimalen Phosphorkonzentrationen zum Erreichen der V-0-Klassifizierung im UL-94-V-Test bestimmt. Hierbei wurde in Übereinstimmung mit Literaturangaben festgestellt, dass eher gasphasenaktive FSM einen besseren flammhemmenden Effekt in hochvernetzten, mehr aromatische Einheiten enthaltenden und damit mehr Verbrennungs- bzw. Pyrolyserückstand (Char) bildenden EP-Systemen hervorrufen (Phenolnovolak-Epoxidharz-System). Im Vergleich dazu bilden DGEBA-basierte, weniger aromatische Einheiten enthaltende EP-Systeme deutlich weniger Char, weshalb dort FSM die beste Wirkung zeigten, welche die Char-Menge durch eine Festphasenaktivität erhöhen. Anschließend wurde untersucht, inwieweit die Wirkungsweise der FSM durch den Zusatz der beiden Synergisten Melaminpolyphosphat (MPP) und Aluminiumoxidhydroxid (Böhmit) beeinflusst wird. Generell wurde durch ihre Zugabe ein Absinken der T_g (DSC) des Endsystems verhindert. Außerdem konnte durch die Zugabe der anorganischen Synergisten die Menge an phosphororganischen FSM verringert werden, sodass hocheffiziente synergistische FSM-Systeme resultieren. Für das D.E.N. 438-basierte System konnte bei 15 wt% MPP die Zugabe des phosphororganischen FSM bis auf eine Menge verringert werden, die 0,2 wt% P entspricht. TGA-Untersuchungen zeigten, dass MPP während des Zerfalls des Systems mit der EP-Matrix interagiert und deren Pyrolysemechanismus beeinflusst. Untersuchungen mittels Cone-Kalorimetrie gaben einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise der neuen FSM und der Referenz-FSM, sowohl bei alleiniger Zugabe als auch in Mischung mit MPP und Böhmit. Dies wurde durch REM-Aufnahmen des verbliebenen Chars ergänzt, welche zeigten, dass die hohe Effektivität der synergistischen FSM-Systeme aus der Bildung eines dichten Verbrennungsrückstandes in Kombination mit gasphasenaktiven FSM resultiert.

III. Abstract

The presented work deals with epoxy (EP) resins and the optimization of their properties by using modifiers such as tougheners, phosphorus based cross-linkers and flame retardants (FR's). A particular focus was on the synthesis of new FR's, their synergistic application in selected epoxy resins and the mechanisms of action. Possible applications for these optimized systems are epoxy matrix resins in fiber reinforced lightweight materials used by the aviation industry or printed circuit boards (PCB) which are used in the electronics industry.

The two main research topics were the following: In the first part of this work the structure-property relationship of EP-systems containing different EP-resins and curing agents were systematically examined. To facilitate this, two groups of EP-systems with different glass transition temperatures (T_g), which are suitable for injection technologies such as RTM (resin transfer molding), were studied. By adding modifiers, established characteristic parameters for those systems are reached and structure-property relationships were investigated. All EP-systems were based on bisphenol A diglycidylether (DGEBA), the use of materials with toxicological concerns were deliberately renounced. In the second part of this work new phosphorus-based flame retardants for EP-systems were synthesized and tested, synergistic formulations developed, their present mechanisms of action elucidated. These were compared with literature and commercially available references.

The T_g of the first EP-systems suitable for injection technologies are in the range of 190°C-200°C, cured at max. 180°C. Their material properties were compared with the reference system "RTM 6". At the beginning DGEBA was combined with different multifunctional epoxy resins and aromatic amines (curing agent). The glass transition temperature of the cured samples was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA, T_g (max. $\tan\delta$)). DSC measurements revealed the influence of the different curing agents on the reactivity of the uncured EP-systems. In addition, the viscosity was determined by dynamic measurement between 30°C and 200°C and isothermal measurements at 90°C. Furthermore, the influence on fracture toughness K_{IC} of the cured samples was investigated. The following newly developed systems should be highlighted: „EXA 30“ and „HP 20“, both contain DGEBA and one of the multifunctional epoxy resins; Exa-7250 (based on salicylaldehyde) and HP-4710 (based on naphthalene). As curing agent the aromatic diamine 4,4'-Methylenebis(2,6-diethylaniline) was used. Both systems exhibit a T_g in the range of 190°C (T_g (DSC) and T_g (DMA, max. $\tan\delta$)) with a fracture toughness comparable to the reference RTM 6 ($K_{IC} \sim 0,60 \text{ MPa m}^{1/2}$). The system EXA 30, T_g DSC = 194°C, shows a 5°C higher T_g compared to HP 20, further investigations regarding the curing process were completed. For this purpose, model free kinetics were applied and the Kissinger equation was used. The investigation revealed a reaction enthalpy for RTM 6 of 438 J/g, which is 38% higher and the activation energy of 60 kJ/mol which is 5 % higher compared to EXA 30. Therefore, the reference system is slightly less reactive compared to EXA 30, which had already been indicated by the viscosity measurements. The measurement curves were qualified with the phenomenological model of Kamal and Sourour (autocatalytic model) and the corresponding kinetic parameters determined. Investigations for EXA 30 regarding the water uptake of the cured samples revealed a behavior comparable to EP-systems known from literature and to the reference RTM 6. At the beginning Fick's second law can be applied, the diffusion coefficient D for the reference and EXA 30 are comparable provided that the measurement error is taken into account.

The fracture toughness of certain systems could be systematically improved. Especially the addition of the toughener polyetheramide (PEI) led to an increased fracture toughness ($K_{IC} = 0,90 \text{ MPa m}^{1/2}$). The present mechanisms of action were elucidated by utilizing a scanning electron microscope (SEM), revealing the formation of a second phase in the cured EP-resin, hereby several previously published effects were proven, which explained the high efficiency of PEI as toughener. Also the effects of different cross-linkers such as the phosphites diethylphosphit (DEP), 5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-on (DDPO) and phosphonates including Poly[DMPAc-2-THIC], on material

properties of the cured system EXA 30 were investigated by DSC, DMA, viscosity and K_{IC} -measurements. A systematic increase of the T_g of EP-systems, cured with different aromatic diamines was shown. The cross-link reaction which often needs a post-curing step at 200°C or 215°C, had been already previously investigated with the special focus on cycloaliphatic amines containing EP systems and only a few containing aromatic amines.

For EXA 30 combined with DDPO, 1 wt% of phosphorus (1 wt% P), an increase of T_g by 20°C (DMA, max. $\tan\delta$) could be achieved, with a simultaneous decrease of K_{IC} -value due to increased cross-link density. This cross-link process which is based on transesterification processes of the phosphites and phosphonates with the EP-matrix, was also investigated by nuclear magnetic resonance (NMR) and dynamic rheology measurements.

Due to a minor impact on viscosity characteristics, two cross-linkers demonstrated a performance particularly suitable for injection technologies. On the one hand the macromolecular phosphonate Poly[DMPAc-2-THIC], whose flame retardant properties were also investigated in the second part of this work. By adding a weight equivalent corresponding to 1 wt% P, the T_g (T_g (DMA, max. $\tan\delta$)), could be increased from 193°C to 201°C, accompanied by a decrease of K_{IC} to 0,52 MPa m^{1/2}. On the other hand, by adding DEP (0,5 wt% P) the T_g was increased to 207°C with a K_{IC} of 0,56 MPa m^{1/2}.

The T_g of the second series of EP-systems suitable for injection technologies is in the range of 130°C-150°C, (T_g (DSC)), cured at max. 130°C. At the beginning, EP-resins cured with cycloaliphatic amines were investigated. To reduce the reactivity of the curing agents, and to prolong the possible processing time, complexes consisting of cycloaliphatic amines including isophorone diamine (IPDA) or 1,2-diaminocyclohexane (1,2-DC) combined with Zinc neodecanoate (ZnNeo2) were produced. As expected, DSC measurements of the uncured systems (complex + EP) revealed a decrease of reactivity as desired.

In the second approach the reactivity of an EP-system, using the aromatic diamine M-DEA as a hardener, was increased by utilizing triethylamine (TEA) and salicylic acid (SAS) as accelerators. Besides EP-systems cured by a polyaddition mechanism (amine hardener like M-DEA), also systems cured by the anionic homopolymerization of EP-resins were investigated. An EP-system using a combination of curing agents was used, consisting of the imidazole 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM Ac, homopolymerization initiator) and 2-Cyanoguanidine (DICY) as co-curing agent (EMIM Ac-DICY). By adding a core-shell toughening agent the fracture toughness K_{IC} could be increased from 0,50 to 0,69 MPa m^{1/2}. Furthermore, the mode of action of this toughening modifier was investigated as previously, again revealing the formation of a second phase in the cured EP-system.

In the second part of this work, which focuses on phosphorus containing FR's for EP-resins, a reactive oligomeric and phenolic hydroxyl groups bearing commercially available FR based on 9,10-Dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) and salicylaldehyde, was modified. The Atherton-Todd reaction and nucleophilic substitution was applied by reacting the phenolic hydroxyl groups with DOPO or 2-Chloro-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinane-2-oxide, obtaining new oligomeric FR's with higher P-content.

Analogous to these modified oligomeric products, other new monomeric compounds based on salicylaldehyde and DOPO or phosphorus chlorides were synthesized and structurally characterized. Three of these compounds were analyzed by X-ray crystallography.

Furthermore, by applying the Phospha-Michael addition, the trifunctional acrylate 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate (THIC) was modified with DOPO and/or dimethylphosphite (DMP). The intermediate product, containing on average one acrylate group per molecule, was polymerized by radical polymerization. The following three macromolecular compounds were produced: Poly[DOPAc-2-THIC], Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] and Poly[DMPAc-2-THIC]. Compared

to the molecular analog known from the literature, DOPAc-3-THIC, Poly[DOPAc-2-THIC] shows a 84°C higher thermal stability (2 wt% weight loss TGA = 376°C). A positive effect on T_g was found for the two DMP-units containing products, which act as cross-linkers, after applying a post-curing step. The T_g (DSC) could be increased from 224°C to 240°C and 248°C, without deterioration of the fracture toughness.

Subsequently the influence of new and established FR's and synergistic FR mixtures on two different literature relevant EP-systems with different T_g s, often used for printed circuit board (PCB) applications, was investigated. The first one based on DGEBA and the second system based on an epoxy novolac resin (D.E.N. 438), both cured with DICY and Fenuron. The minimum amount of FR (wt% P) for passing UL-94-V-0 was determined.

In agreement with the literature, the more gas phase active FR's show a clearly increased performance in higher crosslinked and more aromatic units bearing EP systems such as the epoxy novolac system used. In contrast, for the less crosslinked DGEBA system, the more condensed-phase active FR's show a better performance by increasing the amount of the char formed.

In the following, the influence on the flame retardant performance was investigated by adding the synergists melamine polyphosphate (MPP) or AlO(OH) (Boehmite) to the formulation. In general, a negative influence on the T_g as observed for the addition of the neat FR's to the resin, could be prevented, which was tremendous for some systems not containing the synergists. The amount of the non-synergist FR could be reduced significantly, showing superior flame retardant efficiency.

Especially by adding MPP (15 wt%) to the epoxy novolac system, only 0,2 wt% P of additional FR had to be applied. Via TGA measurements, an interaction of MPP with the EP-matrix was demonstrated, which relates to the increased char residue. Further investigations applying cone calorimetry gave a more detailed insight into the present mechanisms of action of newly developed and referenced FR's, singly and in combination with MPP and boehmite. These findings were complemented by SEM measurements of the remaining char residue, resulting in a better understanding of the present mode of action and interactions of the epoxy resin and the flame retardants during combustion. The superior flame retardant properties are evoked by the formation of dense char combined with gas-phase action of the organophosphorus compounds.

IV. Wissenschaftliche Beiträge und Publikationen

- C. Schmidt, M. Ciesielski, L. Greiner, M. Döring, “*Novel organophosphorus flame retardants and their synergistic application in novolac epoxy resin*”, Polymer Degradation and Stability, **2018**, 158, 190-201.
- C. Schmidt, E. M. Hirtz, M. Lehmann, „*Optimierte Herstellung*“, Konstruktion, Zeitschrift für Produktentwicklung und Ingenieur-Werkstoffe, Ausgabe **7-8-2015**.
- C. Schmidt, K. Utahoff, M. Döring, V. Altstädt, J. Krämer, Y. Bykov, P. Müller, “*Phosphorus containing flame retardants in epoxy resins. Efficiency and influence on material parameters*”, 16th European Conference on Composite Materials **2014**, Konferenz Paper und Poster, Sevilla, Spanien.

V. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung	i
II.	Kurzzusammenfassung.....	iv
III.	Abstract.....	vii
IV.	Wissenschaftliche Beiträge und Publikationen	x
V.	Inhaltsverzeichnis	xi
VI.	Abkürzungsverzeichnis.....	xiv
1.	Einleitung	1
2.	Ziele der Arbeit	4
3.	Theorie	5
3.1.	Epoxidharzsysteme (EP-Systeme)	5
3.1.1.	Härtung von EP-Systemen durch Polyaddition oder durch anionische Homopolymerisation	7
3.1.2.	EP-Systeme als Matrixharze in CFK	10
3.1.3.	EP-Systeme als Matrixharze in GFK	11
3.1.4.	Beeinflussung der Bruchzähigkeit gehärteter EP-Systeme durch Zähmodifizier	13
3.2.	Anwendungen von faserverstärkten Kompositen mit EP-Matrix und deren Herstellung	17
3.3.	Flammschutz von Epoxidharzen	20
3.3.1.	Halogenhaltige Flammschutzmittel	22
3.3.2.	Metallhydroxide	23
3.3.3.	Phosphorhaltige Flammschutzmittel	24
3.3.3.1.	Reaktive Flammschutzmittel auf Phosphorbasis	28
3.3.3.2.	Nachvernetzungsreaktionen von Phosphiten und Phosphonaten mit der Epoxidharzmatrix...	31
3.3.4.	Stickstoffhaltige Flammschutzmittel	32
3.3.5.	Synergistische Flammschutzsysteme	33
3.4.	Synthese phosphororganischer Flammschutzmittel	36
3.5.	Analyse von ungehärteten und gehärteten EP-Formulierungen	38
3.6.	Einfluss von HOT-WET-Lagerung auf gehärtete Proben	43
3.7.	Thermische Eigenschaften und Brandverhalten	44
4.	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1.	EP-basierte Injektionsharze mit Glasübergangstemperaturen zwischen 190°C – 200°C...	47
4.1.1.	Auf Harzgemischen basierende Formulierungen und gehärtete Systeme.....	56
4.1.2.	Untersuchungen zur EP-Formulierung und dem gehärteten System EXA 30	61
4.1.2.1.	Untersuchung der Kinetik von EXA 30 im Vergleich zu RTM 6 mittels DSC	61
4.1.2.2.	Vergleich des rheologischen Verhaltens von EXA 30 und RTM 6 bei unterschiedlichen Temperaturen	67
4.1.2.3.	Rheologisches Verhalten und Härungsgrad beim gewählten Härungsprogramm	68
4.1.2.4.	Lagerstabilität des ungehärteten Systems EXA 30 bei -18°C und RT, HOT-WET-Lagerungs- Eigenschaften und thermische Stabilität gehärteter Proben	70
4.1.3.	T _g -Erhöhung durch phosphorbasierte Nachvernetzungsmodifizier	74
4.1.3.1.	Einfluss des Härungsprofils	81

4.1.3.2.	Einfluss der phosphorhaltigen Komponente	82
4.1.3.3.	Einfluss auf die Bruchzähigkeit	83
4.1.3.4.	Einfluss auf den Viskositätsverlauf	84
4.1.4.	Einfluss von Zähmodifiern auf das Eigenschaftsprofil von EP-Systemen mit Glasübergangstemperaturen zwischen 190°C – 200°C	86
4.2.	EP-basierte Injektionsharze mit Glasübergangstemperaturen zwischen 120°C – 150°C ...	91
4.2.1.	Cycloaliphatische Amine als Härter und Verlangsamung der Härtungsreaktion	92
4.2.2.	Aromatische Amine als Härter und Beschleunigung der Härtungsreaktion	95
4.2.3.	Einsatz von DICY als Cohärter für homopolymerisierte Systeme	101
4.2.4.	Einfluss von Zähmodifiern auf das Eigenschaftsprofil von EP-Systemen mit Glasübergangstemperaturen zwischen 120°C – 150°C	103
4.3.	Zusammenfassung zu den Untersuchungen an EP-basierten Injektionsharzen	108
4.4.	Flammschutz von EP-Systemen	110
4.4.1.	Verwendete Flammschutzmittel	110
4.4.2.	Synthetisierte phosphorhaltige Flammschutzmittel	112
4.4.2.1.	Chemische Modifizierung von reaktiven Flammschutzmitteln	112
4.4.2.2.	Phosphorhaltige Flammschutzmittel auf Basis von Salicylaldehyd	117
4.4.2.3.	Flammschutzmittel durch Phospha-Michael-Addition auf Basis von Acrylaten	125
4.4.3.	Einfluss von Flammschutzmitteln auf das CFK-Matrixharz RTM 6	129
4.4.4.	Einfluss von Flammschutzmitteln auf GFK-Matrixharze, Testen synergistischer Flammschutzmittelmischungen	135
4.4.4.1.	Flammgeschütztes DGEBA/ DICY/ Fenuron	136
4.4.4.2.	Flammgeschütztes D.E.N. 438/ DICY/ Fenuron	140
4.4.5.	Analytische Untersuchungen ausgehärteter synergistischer Harzformulierungen	145
4.4.5.1.	TGA-Untersuchungen zu ausgewählten synergistischen Formulierungen	145
4.4.5.2.	Cone-Kalorimetrie-Untersuchungen von ausgewählten synergistischen Formulierungen	149
4.4.5.3.	Untersuchung der verbliebenen Rückstände mittels Rasterelektronenmikroskopie	152
4.5.	Zusammenfassung zu den Flammschutzuntersuchungen an EP-Systemen	158
5.	Experimenteller Teil	159
5.1.	Verwendete Reagenzien und Lösemittel	159
5.2.	Synthesevorschriften	161
5.2.1.	Zinkkomplexe	161
5.2.2.	Chemische Modifizierung von phosphorhaltigen Novolaken	161
5.2.3.	Flammschutzmittel durch Phosphorylierung von Salicylaldehyd	162
5.2.3.1.	Synthese durch Phosphorylierung der OH-Gruppe am Salicylaldehyd	162
5.2.3.2.	Pudovik-Reaktion von Salicylaldehyd und dessen Derivaten und Folgeprodukte	164
5.2.4.	Synthesen polymerer acrylatbasierter Flammschutzmittel	166
5.2.4.1.	Synthese melaminacrylatbasierter polymerer Flammschutzmittel	166
5.2.4.2.	Synthesen triacrylatbasierter polymerer Flammschutzmittel	167
5.3.	Kristallographische Daten	170
5.4.	Analysemethoden	176
5.4.1.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	176
5.4.2.	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)	176
5.4.3.	Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Bestimmung des theoretischen Rückstandes von flammgeschützter EP-Formulierungen	176
5.4.4.	Rheologische Messungen	177

5.4.5.	Mechanische Untersuchungen zur Ermittlung der Bruchzähigkeit K_{IC}	177
5.4.6.	Einkristallstrukturen	177
5.4.7.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	177
5.4.8.	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	177
5.4.9.	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	177
5.4.10.	Bestimmung des Epoxidäquivalents (EEW).....	177
5.4.11.	Formulierung von EP-Mischungen	178
5.4.12.	Härtungsregime.....	178
5.4.13.	UL-94-V-Test.....	178
5.4.14.	Cone-Kalorimetrie	178
5.4.15.	Reaktionskinetik	178
6.	Anhang	179
6.1.	Verzeichnis der Substanzen	179
6.2.	Literaturverzeichnis	187

VI. Abkürzungsverzeichnis

A	→	Präexponentieller Faktor
1-MI	→	1-Methylimidazol
1,2-DC	→	1,2-Diaminocyclohexan
2-EI	→	2-Ethyl-4-Methylimidazol
2-PhI	→	2-Phenylimidazol
3-ABA	→	3-Aminobenzylamin
α	→	Härtungsgrad
AHEW	→	Aminäquivalent
AIBN	→	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
ATBN	→	aminoterminiertes Butadien-Acrylonitril-Copolymer
AT-Reaktion	→	Atherton-Todd-Reaktion
ATH	→	Aluminiumtrihydroxid
CFK	→	kohlenstofffaserverstärkte Komposite
COY	→	Kohlenmonoxid-Werte
CSR	→	<i>Core-Shell-Rubber</i> (Kern-Schale-Partikel)
CTBN	→	carboxyterminiertes Butadien-Acrylonitril-Copolymer
DAIPB	→	1,3-Diamino-4,6-diisopropylbenzol
DAPI	→	4',5-/6-Diamino-1,3,3-trimethyl-1-phenylindan
DAR	→	dispergierte acrylische Kautschuke
DATMB	→	2,4,6-Trimethyl-m-phenylendiamin
DBN	→	1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en
DDPO	→	5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-on
DDM	→	4,4'-Diaminodiphenylmethan
DDS	→	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
DEP	→	Diethylphosphit
DEPAL	→	Tris(diethylphosphinat)aluminium
dest.	→	destilliert
DETDA 80	→	Diethyltoluoldiamin
DFT	→	Density functional theory

DGEBA	→	Diglycidylether des Bisphenols A
DICY	→	Dicyandiamid
DMA	→	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMC	→	2,2'-Dimethyl-4,4'-methylenbis(cyclohexylamin)
DMMP	→	Dimethylmethylphosphonat
DMP	→	Dimethylphosphit
DMPI	→	2,4,6-Trioxo-1,3,5-triazinan-1,3,5-triyl)tris(ethan-2,1-diyl) tris (3-(dimethoxyphosphoryl)propanoat
DMPP	→	2,2-Bis(((3-(dimethoxyphosphoryl)propanoyl)oxy)methyl)propan- 1,3-diyl bis(3-(dimethoxyphosphoryl)propanoat)
DMTTDA	→	Methyl-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin
DOPI	→	Reaktionsprodukt von Tetra-[(acryloyloxy)ethyl] isocyanurat und DOPO
DOPO	→	9,10-Dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DOPO-HQ	→	6-(2, 5-Dihydroxyphenyl)-6H-dibenz [c, e] [1, 2] oxaphosphorin- 6-oxid
DOPP	→	Reaktionsprodukt von Tetra-[(acryloyloxy)ethyl] pentarythrit und DOPO
DSC	→	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
E	→	Elastizitätsmodul
E'	→	Speichermodul
E''	→	Verlustmodul
E_{α}	→	Aktivierungsenergie
ECN	→	Kresolnovolak-Epoxidharz
EDA	→	Ethylendiamin
EEW	→	<i>epoxy equivalent weight</i> (Epoxidäquivalent)
EHC	→	<i>Effective-Heat-of-Combustion</i> (effektive Energiefreisetzungsrate)
EMIM Ac	→	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
EPN	→	Phenolnovolak-Epoxidharz
ETBN	→	epoxiterminiertes Butadien-Acrylonitril-Copolymer

E&E-Anwendungen	→	Elektrische und elektronische Anwendungen
FK	→	faserverstärkte Komposite
FSM	→	Flammschutzmittel
ges.	→	gesättigt
G _{IC}	→	kritische Energiefreisetzungsrate
GMT	→	<i>Glass Mat Reinforced Thermoplastic</i> (glasmattenverstärkte Thermoplaste)
GPC	→	Gelpermeationschromatographie
GFK	→	glasfaserverstärkte Komposite
HBP	→	Hochverzweigtes dendritisches Polymer
H _R	→	Reaktionsenthalpie
HR-MS	→	Hochauflösende Massenspektroskopie
HRR	→	<i>Heat-Release-Rate</i> (Energiefreisetzungsrate)
HTBN	→	hydroxyterminiertes Butadien-Acrylonitril-Copolymer
IM	→	Imidazol
IPDA	→	Isophorondiamin
IR	→	Infrarot
K _{IC}	→	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
KPG	→	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
LFT	→	<i>Long Fiber Reinforced Thermoplastics</i> (langfaserverstärkte Thermoplaste)
M-DACH	→	4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan
M-DEA	→	4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin)
M-DIPA	→	4,4'-Methylen-bis-(2,6-diisopropylanilin)
MDH	→	Magnesiumdihydroxid
MeHQ	→	4-Methoxyphenol
MLR	→	<i>Mass-Loss-Rate</i> (Abnahme der Probenmasse über die Zeit)
M-MIPA	→	4,4'-Methylen-bis-(2-isopropyl-6-methylanilin)
MPP	→	Melaminpolyphosphat
Mt	→	Metrische Tonne

NEMA	→	<i>National Electrical Manufacturers Association</i>
NMR	→	<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
P	→	Phosphor
PACM	→	Bis(4-aminocyclohexyl)methan
PBT	→	persistent, bioakkumulierbar, toxisch
PC	→	Polycarbonat
PCB	→	<i>Printed Circuit Board</i> (Leiterplatte)
PEAK	→	Polyaryletherketon
PEEK	→	Polyetheretherketon
PEI	→	Polyetherimid
PEPA	→	2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]octan-4-methanol
PES	→	Polyethersulfon
PETA	→	Pentaerythritol
phr	→	<i>parts per hundred</i> (Zugesetzter Masseanteil einer Verbindung in Bezug auf den verwendeten Anteil Harzmischung)
pHRR	→	<i>Peak of Heat Release Rate</i> (Maximum der Energiefreisetzungsrate)
pK _s -Wert	→	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante einer Verbindung (Wert für Acidität einer Verbindung)
PMMA	→	Polymethylmethacrylat
PolyTHF	→	Polytetrahydrofuran
Pot life	→	Topfzeit /Verarbeitbarkeitsdauer
PS	→	Polystyrol
PSU	→	Polysulfon
PU	→	Polyurethan
PWB	→	<i>Printed Wired Boards</i> (Leiterplatte)
SEM (REM)	→	<i>scanning electron microscopy</i> (Rasterelektronenmikroskopie)
rel.	→	relativ
RDP	→	Resorcinol bis(diphenylphosphat)
RDX	→	Resorcinol bis(dixylenylphosphat)

SAS	→	Salicylsäure
RTM	→	<i>Resin Transfer Molding</i> (Spritzpressen)
T _x	→	Temperatur bei Massenverlust von x wt%
tan(δ)	→	Verlustfaktor
TBD	→	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
TETA	→	Triethylentetramin
TBBA	→	tetrabromiertes Bisphenol A
TD-MS	→	<i>Thermal Desorption Mass Spectroscopy</i> (thermische Desorption Massenspektroskopie)
TEA	→	Triethanolamin
T _g	→	Glasübergangstemperatur
T _g (DSC)	→	Glasübergangstemperatur mittels DSC ermittelt
T _g (max. tanδ))	→	Glasübergangstemperatur mittels DMA ermittelt (Maximum des Verlustfaktors)
TGA	→	Thermogravimetrische Analyse
TGMDA	→	Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan
TGPAP	→	Triglycidyl-p-aminophenol
THF	→	Tetrahydrofuran
THR	→	<i>Total-Heat-Released</i> (gesamte abgegebene Wärmemenge)
TTI	→	<i>Time-to-Ignition</i> (Zeit bis zur Entzündung der Probe)
TMDC	→	3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino- dicyclohexylmethan
T _{PMLR}	→	Temperatur der maximalen Zerfallsrate bei TGA-Messungen
U/min	→	Umdrehungen pro Minute
ν	→	Poissonzahl
VIP	→	Vakuum-Infusionsprozesse
VTBN	→	vinylterminiertes Butadien-Acrylonitril-Copolymer
wt%	→	Massenprozent

1. Einleitung

Heutzutage werden Kunststoffe aufgrund ihrer einzigartigen und vielseitigen Eigenschaften in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens eingesetzt und sind aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Beispielsweise werden Kunststoffmaterialien für Verpackungen, im Bauwesen, für elektrische und elektronische (E & E) Anwendungen und zunehmend auch in Transportanwendungen eingesetzt.

Das große Ausmaß des Einsatzes von Kunststoffen lässt sich mit Hilfe der Produktionszahlen veranschaulichen. Die weltweite jährliche Produktion von Kunststoffen ist von 2005 bis 2015 kontinuierlich von 230 Mt auf 322 Mt angestiegen. Im Jahr 2015 wurden 58 Mt Kunststoffe allein in Europa produziert. Damit liegt Europa nach China und dem Gebiet des Nordamerikanischen Freihandelsabkommens (NAFTA) weltweit an dritter Stelle.[1]

Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen lassen sich durch Verstärken mit verschiedenen Fasern deutlich verbessern und ihre möglichen Einsatzgebiete erweitern. Die so erzeugten Materialien werden als Faserverbundwerkstoffe bezeichnet.

Faserverbundwerkstoffe, auch faserverstärkte Komposite genannt, bestehen aus mehreren Komponenten, zum einen aus einer Matrix und zum anderen aus Fasern. In dieser Arbeit wird lediglich die organische Polymermatrix (polymere Harze, insbesondere Epoxidharzsysteme) für solche Systeme näher untersucht. Diese Materialkombination ergibt hervorragende mechanische Eigenschaften, welche die der reinen Matrix bei weitem übertreffen. Durch das Kombinieren von diesen zwei unterschiedlichen Materialien eröffnen sich neue Einsatzmöglichkeiten, die mit den einzelnen Materialien nicht realisierbar wären. Es finden deshalb Faserverbundwerkstoffe in immer mehr Bereichen Anwendung. Hier ist vor allem der Einsatz als Strukturmaterialien im Luft- und Raumfahrtsektor, aber auch in der Fahrzeugindustrie zu nennen. In Abb. 1 ist beispielhaft dargestellt,

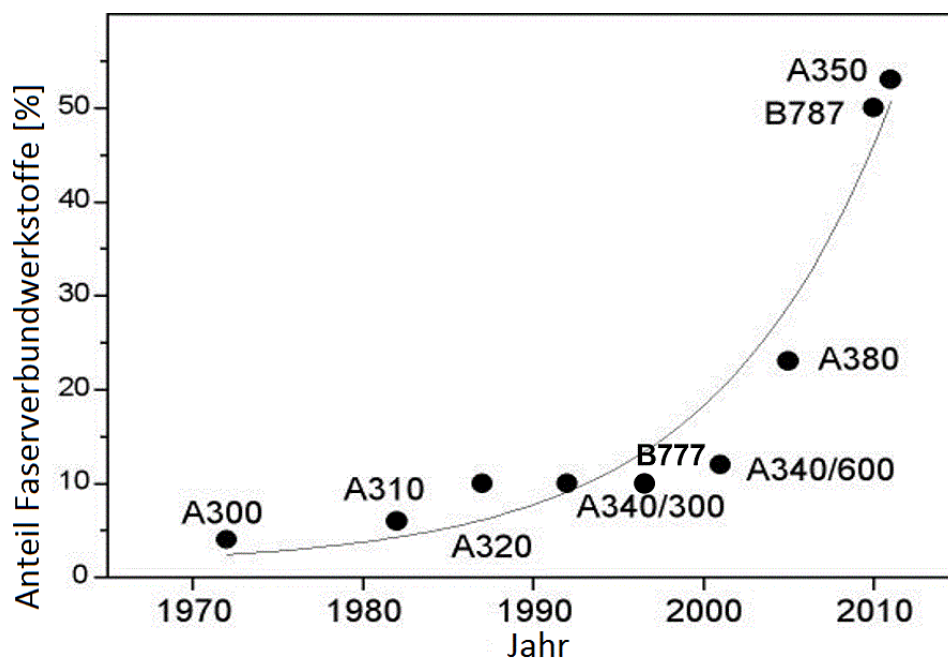


Abb. 1: Zunehmender Anteil an Faserverbundwerkstoffen (Kompositen) in Flugzeugen der Passagierluftfahrt.[2]

wie sich während der vergangenen Jahren der Anteil an Faserverbundwerkstoffen (Kompositen) in verschiedenen Flugzeugmodellen für die Passagierluftfahrt aufgrund der genannten Vorteile erhöht

hat.[2] Flugzeuge wie der A 350 von Airbus oder der B 787 von Boeing haben bereits einen etwa 50 %igen Anteil an Faserverbundwerkstoffen. Besteht die Matrix aus einem Kunststoff wie beispielsweise einem duromeren Harz, spricht man von faserverstärkten Kompositen (FK). Hauptsächlich kommen kohlenstofffaserverstärkte Komposite (CFK), glasfaserverstärkte Komposite (GFK), naturfaserverstärkte Komposite (NFK) sowie mit Aramidfasern oder auch Fasergemischen verstärkte Duomere zum Einsatz. Diese Komposite werden immer häufiger als Alternative zu Stahl oder Aluminium eingesetzt, insbesondere bei Anwendungen, die von einer Gewichtsersparnis profitieren. Kohlenstofffasern haben eine geringere Dichte als Glasfasern und sind deutlich fester und steifer, daher werden sie vor allem für anspruchsvolle Anwendungen, wie in der Luft- und Raumfahrt in Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffen eingesetzt. Die Verarbeitungsmethoden für solche Fasern stammen aus der Textilindustrie, es ist somit möglich, komplexe, auch dreidimensionale Strukturen maschinell zu formen. Die so vorgeformten Textilien werden in eine Matrix eingebettet, die sie zusammenhält.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung, insbesondere wegen ihres hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts, sind die meisten Kunststoffe, die auch häufig als Matrixmaterialien für Komposite eingesetzt werden, leicht entflammbar. Zwar gibt es auch einige Kunststoffe wie z. B. Polytetrafluorethylen und Phenolharze, die intrinsisch flammgeschützt sind. Der Flammenschutz stellt jedoch bei den meisten Kunststoffen eine notwendige Voraussetzung für viele Anwendungen dar.[3, 4] In den letzten Jahren hat der Verbrauch an Flammenschutzmitteln (FSM) stark zugenommen. Es wird erwartet, dass ihr Verbrauch zwischen 2016 und 2021 jährlich um 3,1% ansteigen wird.[5, 6] In Abb. 2 ist der prozentuale Anteil der FSM entsprechend ihrer chemischen Basis am Gesamtvolumen für das Jahr 2016 dargestellt.

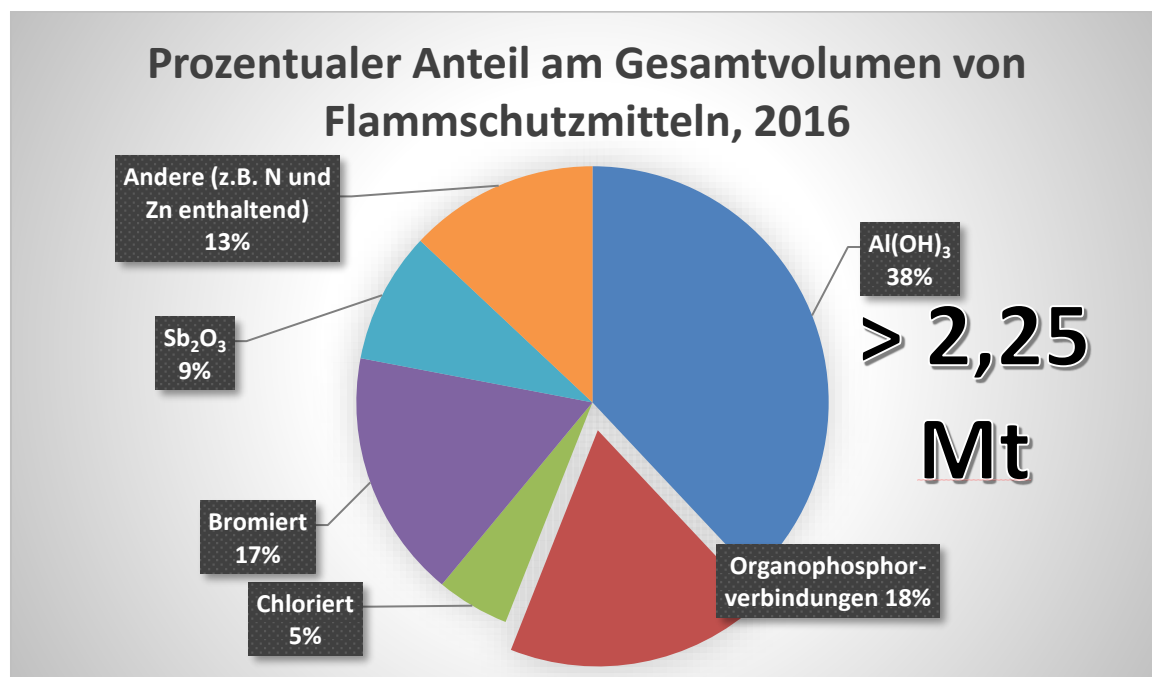


Abb. 2: Massenprozentualer Anteil von Flammenschutzmitteln für das Jahr 2016, nach chemischer Basis weltweit. Gesamtmenge > 2,25 Mt.[5, 6]

Das prozentual am häufigsten eingesetzte FSM ist Aluminiumtrihydroxid (ATH) mit einem Massenanteil von 38%, gefolgt von den bromierten und chlorierten Verbindungen mit 22%, welche oft in Kombination mit dem Synergisten Diantimontrioxid (Sb_2O_3), der mit 9% vertreten ist, eingesetzt werden. Mit insgesamt 31% kommen Organophosphorverbindungen (18%) und auf z.B. Stickstoff oder Zink basierende FSM (13%) zum Einsatz.[5, 6]

Seit etwa zwei Jahrzehnten hat sich ein starker Trend zu halogenfreien Alternativen für die brom- und chlorhaltigen FSM entwickelt, u. a. wegen ihrer teilweise hohen PBT-Eigenschaften (Persistent, bioakkumulierbar, toxisch) und der im Brandfall gebildeten toxischen Rauchgase. Es sind große Anstrengungen unternommen worden, um umweltverträgliche und toxikologisch unbedenkliche Alternativen zu halogenhaltigen FSM zu finden.

Daher ist alleine im Vergleich zum Jahr 2011 der Anteil an bromierten FSM bereits um 2,7% gesunken und der Anteil von Organophosphorverbindungen um 3,4% gestiegen.[7]

Es kann somit gesagt werden, dass aufgrund des steigenden Bedarfes an Leichtbaumaterialien, das grundlegende Verständnis für die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Matrixmaterialien wie Epoxidharze essentiell ist. Zudem erfordert die leichte Brennbarkeit dieser Materialien grundlegende Kenntnisse der molekularen Wirkmechanismen von FSM und deren Interaktion mit der Harzmatrix und dem Komposit.

2. Ziele der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Epoxidharzsystemen (EP-Systemen) und der Verbesserung ihrer Eigenschaften mittels Zähmodifiern, phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern und Flammschutzmitteln (FSM). Ein besonderer Fokus sollte auf der Synthese neuer FSM, ihrer synergistischen Anwendung in ausgewählten EP-Systemen und den vorliegenden Wirkungsmechanismen liegen. Mögliche Anwendungen der optimierten EP-Systeme sind Matrixharze, die in faserverstärkten Leichtbaumaterialien für die Luftfahrtindustrie bzw. in Leiterplatten (PCB) für die Elektro- und Elektronikindustrie eingesetzt werden.

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die systematische Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von EP-Systemen, welche aus verschiedenen Epoxidharzen und Härtern bestehen. Zunächst sollten für Injektionszwecke geeignete aminisch gehärtete Systeme, die keine unlöslichen Anteile enthalten und eine Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von 190°C-200°C erreichen sollten, formuliert und deren Härtungskinetik sowie die Materialparameter der gehärteten Proben mit denen von etablierten Referenzsystemen verglichen werden. Zudem sollten die Bruchzähigkeit und Wasseraufnahme bei HOT-WET-Lagerung der ausgehärteten Proben, die wichtige Materialparameter darstellen, untersucht werden. Des Weiteren sollte der Einfluss von Zähmodifiern (Toughener) und phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern auf das Eigenschaftsprofil der neu formulierten EP-Systeme und bereits bekannter Referenzsysteme untersucht werden. Der Nachvernetzungsmechanismus sollte identifiziert und mit den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur für andere EP-Systeme verglichen werden.

Neben Injektionssystemen für den genannten T_g -Bereich sollten zudem Systeme mit T_g s im Bereich von 130°C-150°C als Untersuchungsobjekte dienen, um einen tieferen Einblick in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen unterschiedlicher Harz/Härterkombinationen zu erlangen. Zum einen sollte die Härtungsreaktion von aminisch gehärteten Systemen (Polyaddition) beschleunigt bzw. verlangsamt werden. Zum anderen sollten die durch Imidazolsalze initiierte anionische Homopolymerisation von EP-Harzen, untersucht werden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sollten mit denen aminisch gehärteter Systeme sowie mit den literaturbekannten Daten verglichen werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten unterschiedliche phosphorhaltige Flammschutzmittel, darunter neu synthetisierte, auf ihre flammhemmende Wirkung und ihren Einfluss auf die Materialparameter und Verarbeitungseigenschaften von EP-Systemen untersucht werden. Zum einen sollten für RTM-fähige EP-Systeme maßgeschneiderte Flammschutzmittel synthetisiert und charakterisiert werden. Zum anderen sollte ihre flammhemmende Wirkung nicht nur in Injektionssystemen, sondern auch in EP-Formulierungen für Leiterplattenanwendungen getestet werden, ebenfalls unter Zugabe von Synergisten.

Das erste EP-System für diese Anwendungen sollte auf dem EP-Harz Bisphenol-A-diglycidylether basieren (DGEBA (**5**)) und das zweite auf einem Phenolnovolak-Epoxidharz (D.E.N. 438 (**116**)), und beide jeweils mit DICY (**36**) und Fenuron (**37**) gehärtet werden.

Abschließend sollte der Wirkungsmechanismus ausgewählter FSM, auch unter Einfluss von Synergisten, in EP-Systemen aufgeklärt werden.

3. Theorie

3.1. Epoxidharzsysteme (EP-Systeme)

Epoxidharze weisen hervorragende physikalische Eigenschaften auf und sind daher als Materialien für Anwendungen z. B. in der Fahrzeugindustrie und im Luft- und Raumfahrtsektor relevant. Sie werden, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, auch in Kompositen als bevorzugte Matrixharze eingesetzt, um Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe zu erhalten.[8] Neben ihrem Einsatz in Faserverbundwerkstoffen werden Epoxidharzsysteme insbesondere als Beschichtungen (Coatings), Klebstoffe und Vergussmassen eingesetzt (Abb. 3).



Abb. 3: Verschiedene Anwendungsbeispiele für Epoxidharzsysteme ohne Faserverstärkung; links als Bodenbelag,[9] Mitte als zweikomponentiger Kleber,[10] rechts als Vergussmasse für E&E-Anwendungen.[9]

Der E&E-Sektor ist ein weiterer Anwendungsbereich für Epoxidharze. Wie bereits erwähnt worden ist, werden sie hier nicht nur für Leiterplatten, sondern auch als Vergussmassen verwendet (potting). Dies ist in Abb. 3 rechts beispielhaft an einem Gleichspannungswandler gezeigt. Er wurde mit einer Epoxidharzmischung ausgegossen, um die elektronischen Bauteile vor äußeren Einflüssen zu schützen. Des Weiteren werden EP-Harze als Klebstoffe, häufig als zweikomponentige Variante, verwendet. Dies ist in Abb. 3 in der Mitte dargestellt.

Zu den Eigenschaften der EP-Systeme (ohne Fasern) zählen ein geringer Schrumpf beim Aushärten, eine hohe Resistenz gegenüber Chemikalien und Korrosion, eine hohe thermische Stabilität, ein gutes elektrisches Isolationsverhalten sowie gute Adhäsion und Kompatibilität mit diversen Materialien. Es werden zudem keine flüchtigen Substanzen beim Härten freigesetzt.[8, 11-13]

Die ersten Epoxidharze wurden in den späten 1930er und frühen 1940er Jahren simultan in Europa und den USA produziert. Sie wurden hauptsächlich als Beschichtungen und Vergussmassen verwendet. Meist wird diese Errungenschaft Pierre Castan aus der Schweiz und S. O. Greenlee aus den USA zugeschrieben, die beide die in Abb. 4 dargestellte Reaktion eines mehrwertigen Alkohols (1),

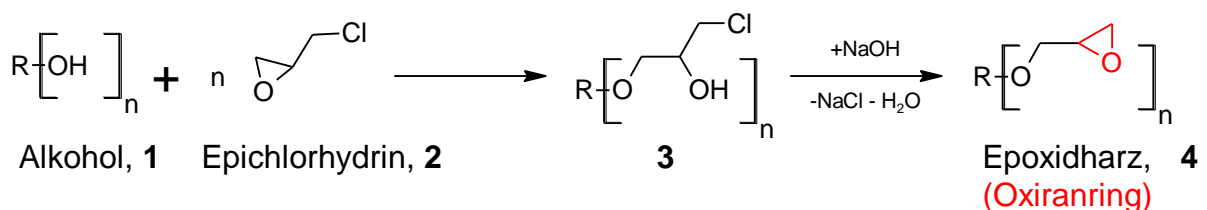


Abb. 4: Allgemeine Reaktion von Epichlorhydrin (2) mit OH-Gruppen zu Epoxidharzen (Oxiraning, 4).[14, 15]

im Beispiel Bisphenol A, mit Epichlorhydrin (**2**) untersuchten. Sie bildet auch heute noch die Hauptsyntheseroute für Epoxidharze.[16-19] Epoxidharzformulierungen bestehen aus einer mehrere Oxirangruppen-tragenden Komponente, dem Epoxidharz (**4**), und einem entsprechenden Härter, der von unterschiedlicher chemischer Natur sein kann. Aufgrund der unterschiedlichen anwendungsspezifischen Ansprüche wurden verschiedene Epoxidharze und Härter mit unterschiedlichen Eigenschaften und Strukturen entwickelt, wodurch eine Vielzahl von Kombinationen ermöglicht wird.[20] Erwerblich erhältliche Epoxidharze sind monomere oder oligomere Verbindungen, die normalerweise zwei oder mehrere Oxirangruppen pro Molekül enthalten. Die Härter enthalten je nach chemischer Natur häufig vier reaktive Gruppen. In Abb. 5 ist die chemische Struktur des am meisten verwendeten Epoxidharzes dargestellt, des Bisphenol-A-diglycidylethers, auch DGEBA (**5**) genannt.[21]

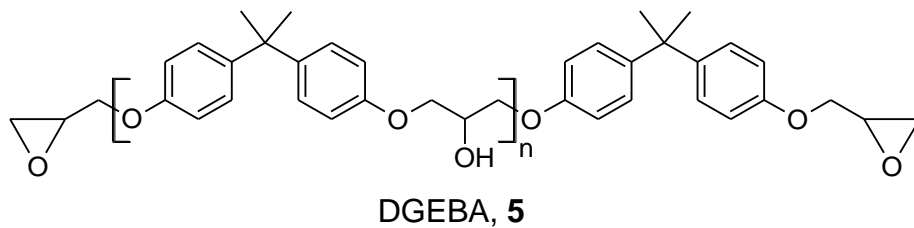


Abb. 5: Der Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA bei $n=0$) und seine Oligomere (bei $n>0$).

Etwa 75% aller auf dem Markt verfügbaren Epoxidharze basieren auf DGEBA (**5**).[22] Ist $n=0$ so liegt molekulares, z.B. mittels Destillation erhaltenes DGEBA (**5**) vor, das bei RT flüssig ist, die niedrigste Viskosität aufweist, aber auch zum Kristallisieren neigt. Mit steigendem n liegen Oligomere vor. Dies erhöht die Viskosität, bis Feststoffe vorliegen (ab $n = 2$ oder höher). Bei der industriell am häufigsten produzierten und verwendeten Variante von DGEBA (**5**) ist $n = 0,15-0,2$ und diese ist bei RT fließfähig. Neben DGEBA (**5**) gibt es noch ein auf Bisphenol F basierendes Epoxidharz: das sogenannte DGEBF. Dies ist etwas dünnflüssiger als DGEBA (**5**) und wird oft in Mischung mit DGEBA (**5**) eingesetzt, wenn eine geringere Viskosität erforderlich ist. Es erniedrigt aber zugleich auch die Glasübergangstemperaturen (T_g).[19, 23]

Neben den Standardepoxidharzen gibt es noch weitere auf dem Markt, die u.a. für High- Performance-

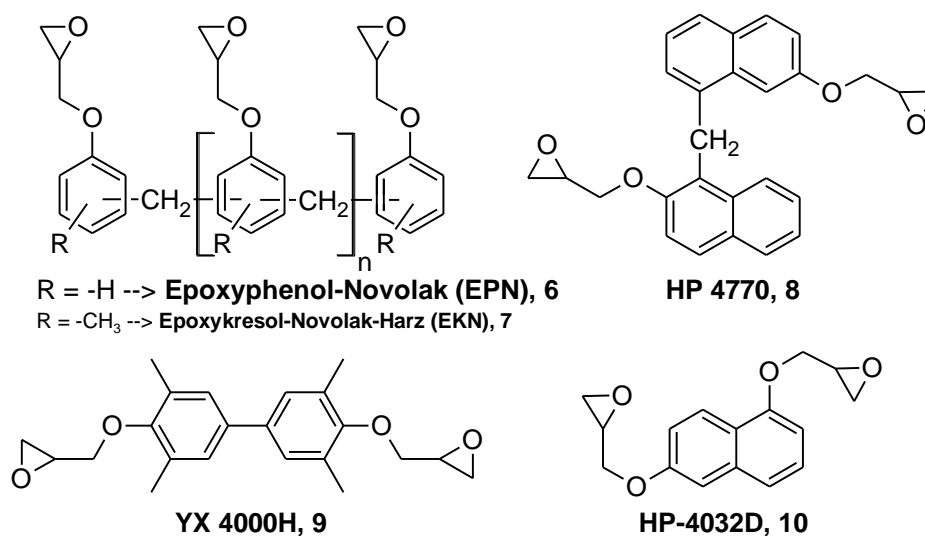


Abb. 6: Ausgewählte Epoxidharze für elektronische oder High-Performance-Anwendungen.[20]

Anwendungen in der Luftfahrtindustrie sowie im E&E-Sektor eingesetzt werden (Beispiele für derartige Harze siehe Abb. 6). Diese basieren meist auf kondensierten Aromaten, wodurch eine geringere molekulare Bewegung gegeben ist und höhere T_g s als mit DGEBA (**5**) erreicht werden.[20] Hier ist besonders das Phenolnovolak-Epoxidharz (EPN, **6**) zu nennen, das für Leiterplatten verwendet wird und dessen chemische Struktur in Abb. 6 dargestellt ist. Auf Leiterplattensysteme wird in Abschnitt 3.1.3 ab S. 11 noch einmal detaillierter eingegangen.

Dieses Produkt mit $n = 1,6$ ist bei Raumtemperatur ein Festharz. Ist R eine Methylgruppe, so spricht man von Kresolnovolak-Epoxidharzen (ECN, **7**). Des Weiteren gibt es noch verschiedene andere höherfunktionelle Epoxidharze. Auf derartige Harze wird in dieser Arbeit noch näher eingegangen (Abschnitt 4.1.1, ab S. 56).

Durch die Zugabe von Modifiern zur Epoxidharzformulierung können die Materialeigenschaften verbessert und den jeweiligen Anforderungen spezieller Anwendungen angepasst werden. Hierauf wird in Abschnitt 3.1.4 ab S. 13 detaillierter eingegangen. Häufig werden diese zunächst dem Harz beigelegt, worauf es im Anschluss oder vor Verwendung mit dem Härter gemischt wird.

3.1.1. Härtung von EP-Systemen durch Polyaddition oder durch anionische Homopolymerisation

EP-Harze können mit unterschiedlichen Typen von Härtern gehärtet werden. Dies können multifunktionelle Verbindungen sein, die im stöchiometrischen Verhältnis mit den Oxiranringen reagiert, wobei eine Polyaddition erfolgt, oder ein Initiator bzw. ein Initiatorsystem, welches die Homopolymerisation des Epoxidharzes auslöst. Die Art des Harzsystems sowie der Härterkomponente bestimmt bei welchen Temperaturen das EP-System gehärtet und wie die Verarbeitung ausgelegt werden muss. Bei der Härtung mittels Polyaddition werden die End Eigenschaften des Materials erheblich von der Art des Härters geprägt. Hinsichtlich der Härtungsmethode lassen sich EP-Systeme in zwei Gruppen unterteilen:[15, 24]

I) 2K-Systeme:

Beide Hauptkomponenten, das Epoxidharz und der Härter, werden separat gelagert, bei Bedarf gemischt und dann sofort verarbeitet. Weitere benötigte Additive sind üblicherweise bereits in einer Komponente dispergiert oder gelöst. Die Aushärtung findet bei RT statt oder kann durch Wärmezufuhr beschleunigt werden. Letzteres ist jedoch nicht in allen Fällen zwingend notwendig.

II) 1K-Systeme:

Alle Komponenten sind bereits zu Anfang gemischt und die fertige Harzformulierung kann über eine bestimmte Zeitspanne bei RT oder unter Kühlung gelagert werden. Die hierfür ausgewählten Härter sind entsprechend latent bei RT. Die Härtung erfolgt meist bei erhöhten Temperaturen.

Aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Amine werden häufig als Härter in EP-Systemen eingesetzt.[8, 12, 25] In Abb. 7 sind die chemischen Strukturen derartiger Aminhärter dargestellt.

Aliphatische Amine, wie die in Abb. 7 aufgeführten (TETA (**11**) und EDA (**14**)), sind am reaktivsten und werden vor allem in 2K-Systemen eingesetzt. Cycloaliphatische Härter, wie IPDA (**12**) oder PACM (**15**), sind weniger reaktiv und ermöglichen somit eine längere Topfzeit (pot life). Ihre Aushärtung erfolgt langsam bereits bei RT, für eine vollständige Aushärtung sind höhere Temperaturen jedoch unerlässlich. Die T_g s nach der Härtung sind zudem höher.

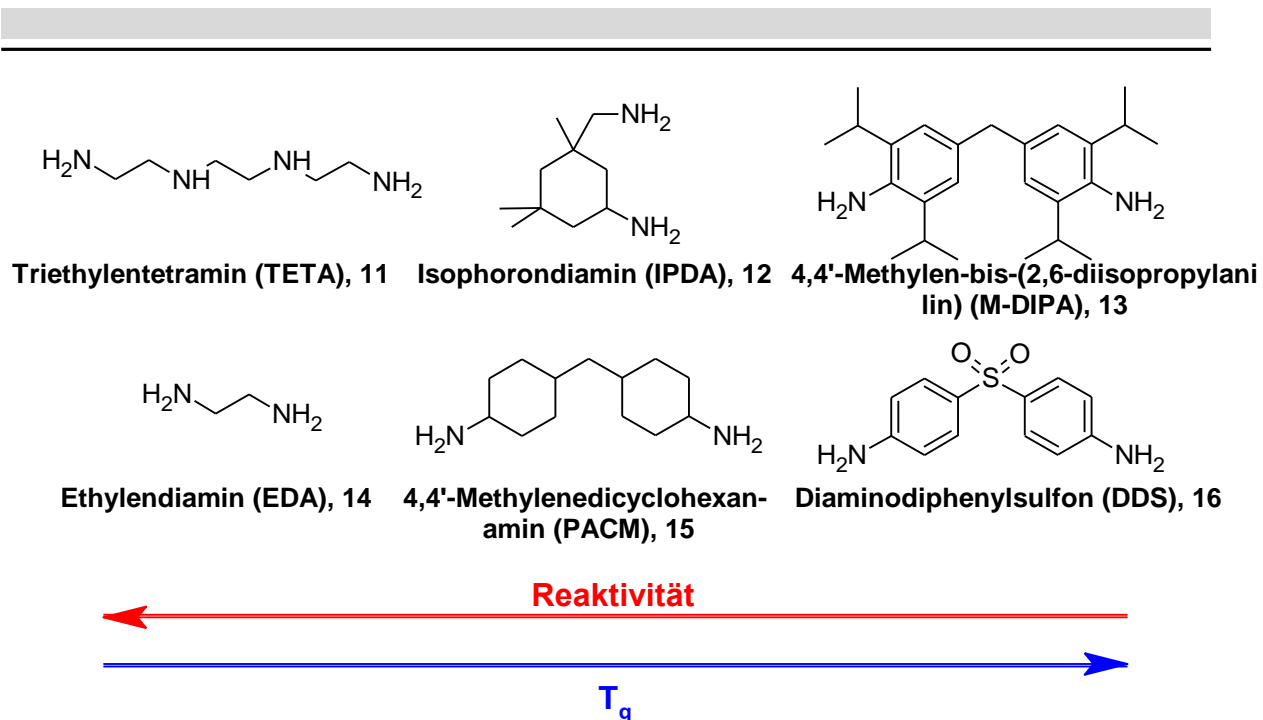


Abb. 7: Auswahl Aminhärter. Links: aliphatische (TETA (**11**) und EDA (**14**)), Mitte: cycloaliphatische (IPDA (**12**) und PACM (**15**)), Rechts: aromatische (M-DIPA (**13**) und DDS (**16**)). Die Reaktivität nimmt von links nach rechts ab.

Am wenigsten reaktiv sind aromatische Amine, wie z. B. M-DIPA (**13**) und DDS (**16**).^[24] Aufgrund der niedrigen Reaktivität im Vergleich zu aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen können aromatische Amine in 1K-Systemen formuliert werden. Wie DDS (**16**) sind viele Härter bei RT fest, aber die ausgehärteten Harze haben eine verbesserte thermische Stabilität als bei Verwendung aliphatischer Amine.^[19, 25] Ein weiterer, oft eingesetzter, aber latenter Härter ist Dicyandiamid (DICY (**36**)), auf das in Abschnitt 3.1.3, S. 11, näher eingegangen wird.

In Abb. 8 ist der Polyadditionsmechanismus der Härtung von Epoxidharzen mit Aminen dargestellt. Erst bei hohen Umsätzen, die nahezu 100% sein sollten, werden die endgültigen Materialparameter wie die maximale T_g erreicht, da das Ausbilden der letzten möglichen Bindungen die Netzwerkdicke

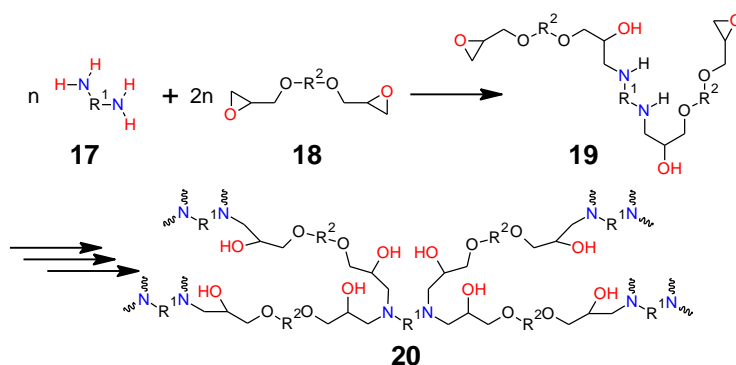


Abb. 8: Allgemeiner Härtungsmechanismus von Epoxidharzen (**18**) mit Diaminen (**17**) (Polyadditionsmechanismus).

stark erhöht.^[24] Beim allgemeinen Härtungsmechanismus von Epoxidharzen (**18**) mit Diaminen (**17**) entstehen hochvernetzte Strukturen (**20**). Das Rückgrat des bei der Härtung gebildeten Netzwerkes trägt eine Vielzahl an OH-Gruppen, welche für die Eigenschaften des Epoxidharz-Materials von

großer Bedeutung sind. Besonders wichtig ist, dass die Stöchiometrie der beiden Komponenten eingehalten wird, da ansonsten die überschüssigen N-H- oder Oxirangruppen im gehärteten Harz verbleiben, was dazu führt, dass anvisierten Materialparameter nicht erreicht werden.

Damit dies nicht geschieht, müssen vor der Härtung die Konzentrationen der reaktiven funktionellen Gruppen für die Harz- und die Härterkomponente bekannt sein. Für Epoxidharze wird dies durch das sogenannte Epoxidäquivalent (EEW), für Amine durch das Aminäquivalent (AHEW) definiert. Der EEW- bzw. AHEW-Wert gibt an, welche Menge Verbindung einem Äquivalent reaktiver Gruppen entspricht. Liegen die Verbindungen als definierte monomere Strukturen vor, lassen sich die Werte mit der Formel 1 über das Molekulargewicht M und die Anzahl an N-H- oder Oxiran-Gruppen f pro Molekül errechnen.[23]

$$EEW \text{ oder } AHEW [g/Eq] = \frac{M [g/Mol]}{f [Eq/Mol]} \quad \text{Formel 1}$$

Falls die genaue Struktur nicht bekannt ist oder es sich nicht um monomere Verbindungen handelt, müssen das EEW[26] und das AHEW[27-29] mittels Titration bestimmt werden. Mittels Formel 2 lässt sich, sobald EEW und AHEW bekannt sind, die benötigte Härter- oder Epoxidharzmenge errechnen. [23]

$$\text{Härtermenge [g]} = \frac{AHEW * \text{Epoxidharzmenge [g]}}{EEW} \quad \text{Formel 2}$$

Außer mit Aminen können Epoxidharze mittels einer Polyaddition auch mit Anhydriden, Mercaptanen, Amidoaminen oder Novolaken gehärtet werden.

Imidazole haben sich aufgrund ihrer Nukleophilie für die Initiierung der anionischen Homopolymerisation von Epoxidharzen bewährt. Wegen der starken Vernetzung zeichnen sich die durch Homopolymerisation erhaltenen Duomere besonders durch eine große Hitzebeständigkeit und Resistenz gegenüber Chemikalien und Oxidation aus.[30] In Abb. 9 sind das Imidazol (**21**) sowie

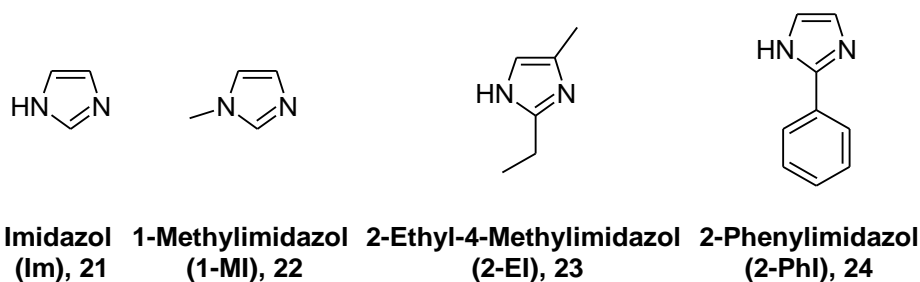


Abb. 9: Verschiedene oft verwendete Imidazole zur anionischen Härtung von Epoxidharzen.[31]

verschiedene Imidazol-Derivate aufgeführt, die zur Initiierung der anionischen Härtung von Epoxidharzen verwendet werden. Je nach Substituenten am Imidazolkern unterscheidet sich ihre Reaktivität.[31]

Abb. 10 zeigt den anionischen Härtungsmechanismus von 2-Ethyl-4-methylimidazol (2-EI, (**23**)) mit Epoxidharzen (**4**).[31, 32] Zunächst reagiert 2-EI (**23**) mit einer Oxirangruppe zu einem 1:1-Addukt (**26**). Anschließend reagiert das tautomere Addukt (**26**) mit einer weiteren Oxirangruppe unter Ausbildung des 1:2-Adduktes (**27**). Dieses weist eine negative wie auch eine positive Ladung auf. Die

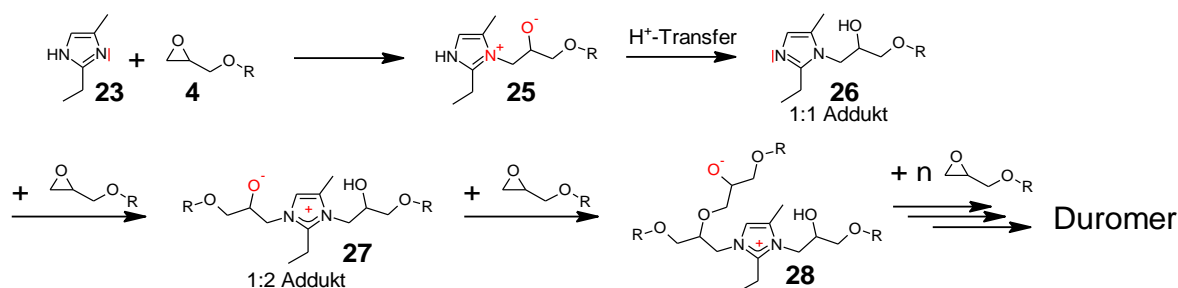


Abb. 10: Allgemeiner Härtingsmechanismus von Epoxidharzen mit 2-Ethyl-4-methylimidazol (2-EI, (**23**)).[31, 32]

Reaktion wird über das nukleophile, negativ geladene Sauerstoffatom in einem anionischen Mechanismus (**28**) fortgeführt.

Zudem kann die Ringöffnung des Oxiranringes elektrophil initiiert werden, so dass eine kationische Ringöffnungspolymerisation ausgelöst wird.[8, 23, 25]

Durch diese große Auswahl von Epoxidharzen und möglichen Härtingsreagenzien kann somit für zahlreiche Anwendungen ein geeignetes System maßgeschneidert werden.

3.1.2. EP-Systeme als Matrixharze in CFK

Die Luft- und Raumfahrt sowie der Verteidigungssektor waren eine lange Zeit die wichtigsten Triebkräfte für die Entwicklung von Kohlenstofffasern und kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK). Ihre Verwendung für die zivile Luftfahrt war zunächst nicht stark ausgeprägt. Schaut man sich den Bedarf an Rohmaterialien für den Flugzeugbau im Jahr 2012 an,[33] so sieht man, dass die meisten Materialien ausschließlich auf verschiedenen Metalllegierungen basierten. Komposite waren nur mit 3% vertreten. Dies hat sich aber in den letzten Jahren allmählich geändert, da sie nun auch in strukturellen Bauteilen wie dem Flugzeugrumpf und den Tragflächen Anwendung finden. Eine Übersicht über diese Entwicklung gibt Abb. 1 aus der Einleitung. Es wird ersichtlich, dass der Kompositanteil bei Passagierflugzeugen über die letzten Jahre stetig zugenommen hat. Als Beispiel sei hier der A 350 XWB von Airbus genannt, dessen Struktur-Bauteile bereits zu 53% aus Kompositmaterialien bestehen oder der Boeing 787 Dreamliner mit einem Kompositeanteil von 50% bei den strukturellen Bauteilen. Die verstärkte Nutzung von Kompositmaterialien ergibt wichtige Vorteile, wie ein niedrigeres Gewicht, längere Wartungsintervalle und verminderte Langzeitkosten.[34, 35] Der Bedarf an kohlestofffaserverstärkten Kompositen (CFK) für die Luft- und Raumfahrt sowie für den Verteidigungssektor beträgt etwa 30%.[33]

Das EP-System RTM 6, welches im Rahmen dieser Arbeit als Referenzsystem für Injektionssysteme verwendet wird, ist eines der wenigen Epoxidharzsysteme, die für den Luftfahrtsektor zugelassen sind. Als Härter wird, wie in Abb. 11 gezeigt ist, ein Gemisch aus zwei aromatischen Diaminen, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) (M-DEA (**30**)) und 4,4'-Methylen-bis-(2-isopropyl-6-methylanilin) (M-MIPA (**31**)) eingesetzt. Beide Amine tragen Alkylgruppen in Nachbarschaft zu den NH_2 -Gruppen und bewirken durch ihren sterischen Einfluss eine Herabsetzung der Reaktivität, womit sich auch die langen Verarbeitungszeiten bei hohen Temperaturen erklären. Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (TGMDA (**29**)) bildet die Epoxidharzbasis.

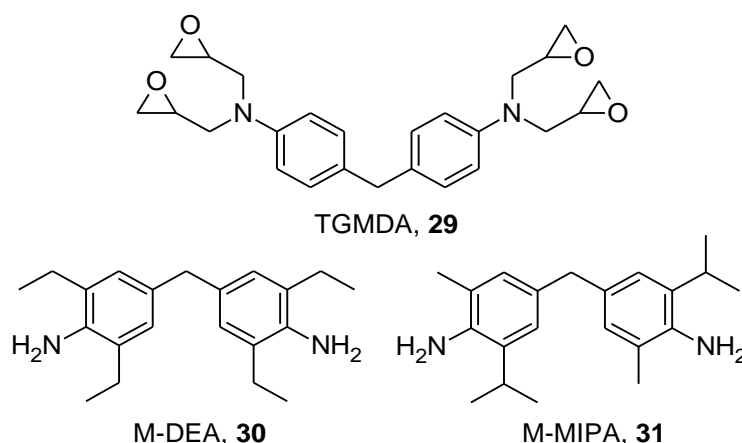


Abb. 11: Epoxidharz Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (TGMDA (**29**)) und die beiden Härterkomponenten 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) (M-DEA (**30**)) und 4,4'-Methylen-bis-(2-isopropyl-6-methylanilin) (M-MIPA (**31**)) des EP-Systems RTM 6.[36]

3.1.3. EP-Systeme als Matrixharze in GFK

Glasfaserverstärkte Komposite (GFK) finden beispielsweise als Leiterplatten (PWB) Anwendung. Diese sind in modernen elektronischen Gerät enthalten, auf ihr sind die elektronischen Komponenten verbunden.

Ihre Herstellung erfolgt mit dem bereits erläuterten Prepreg-Prozess (siehe Kapitel 3.2, ab S. 17). Je nachdem wo die PWB's eingesetzt werden sollen, bestehen verschiedene Anforderungen, beispielsweise an die möglichen Dauerbetriebstemperaturen für das Material. Es wurden daher von der National Electrical Manufacturers Association (NEMA) verschiedene EP-Systeme klassifiziert, die besonders in diesen Prepregs für Leiterplatten ihre Anwendung finden. In PWBs industriell am häufigsten verwendet werden FR-4-Laminare, die aus einem Epoxidharz/Härter-Gemisch, Glasfasern und FSM bestehen.[37] Die verschiedenen EP-Systeme unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Epoxidharzes und der daraus resultierenden T_g . Nähere Informationen zu den eingesetzten FSM sind in dieser Arbeit ab Kapitel 3.3 ab S. 20 zu finden.

Nachfolgend werden zwei wichtige Systeme vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt worden sind: Das erste System besteht aus dem Epoxidharz DGEBA (**5**) (Abb. 5, auf S. 6), dem Härter

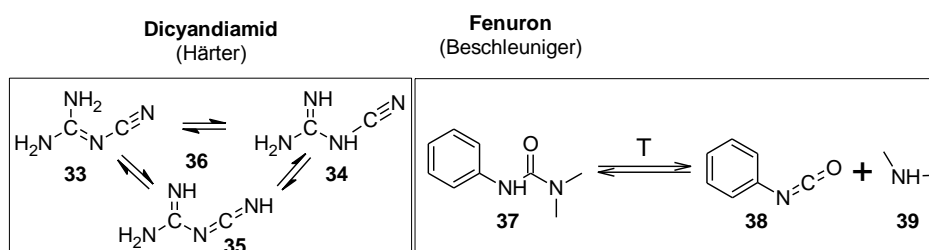


Abb. 12: Härter und Beschleuniger für FR-4-Laminare: Dicyandiamid (DICY (**36**)) und Fenuron (**37**).[23, 38]

Dicyandiamid (**36**) und dem Beschleuniger Fenuron (**37**) (siehe Abb. 12). Aufgrund des relativ hohen Anteils beweglicher aliphatischer Brücken und der Bifunktionalität von DGEBA (**5**) erreicht die T_g dieses Systems nur moderates Niveau (etwa 135°C).

Das zweite System besteht aus einem multifunktionellen glycidierten Novolak (**6**, $n = 1,6$) und demselben Härtersystem (DICY / Fenuron). Wegen der höheren Funktionalität des Epoxidharzes zeichnet sich dieses System nach der Härtung durch ein dichteres Netzwerk mit einer hohen T_g von etwa 180°C aus. Da das System einen deutlich höheren Aromatenanteil als das zuvor genannte Epoxidharzsystem beinhaltet, ist sein Brandverhalten im Vergleich zum DGEBA-basierten System moderater, brennendes Abtropfen wird dort nicht beobachtet. Es ist aber ebenso wie das DGEBA-basierte System nicht selbst verlöschend.[20, 37, 39] Es werden auch Gemische aus dem difunktionellen DGEBA (**5**) mit höherfunktionellen Harzen zur Verbesserung der mechanischen und thermischen Parameter eingesetzt.[40]

Der Mechanismus der Epoxidharz-Härtung mit DICY (**36**) und Harnstoffderivaten als Beschleuniger, wurde bereits detailliert untersucht. Er unterscheidet sich von dem der bisher aufgeführten Aminhärter durch seine hohe Komplexität.[23, 38, 41-43] Wie in Abb. 12 dargestellt ist, sind die Aminogruppen von DICY (**36**) über die tautomeren Strukturen **32** – **34** stabilisiert. DICY (**36**) hat einen hohen Schmelzpunkt von 213°C und ist bei RT im Epoxidharz schwer löslich. Erst ab Temperaturen von über 120°C löst sich DICY (**36**) im Harz. Daher ist es wichtig, dass diese Substanz bereits am Anfang fein vermahlen dem Epoxidharz hinzugefügt wird, um eine gleichmäßige Verteilung im Harz zu erreichen.[41] Bei Erhöhung der Temperatur zerfällt der Beschleuniger, das Harnstoffderivat Fenuron (**37**), wie in Abb. 12 dargestellt ist, in das entsprechende Isocyanat (**38**) und Dimethylamin (**39**). Das Isocyanat (**38**) addiert an den Oxiranring unter Bildung eines Oxazolidons, auch das Dimethylamin (**39**) addiert an einen Oxiranring, wobei es gemäß Abb. 13 zur Ausbildung eines tertiären Aminoalkohols (**40**) kommt.

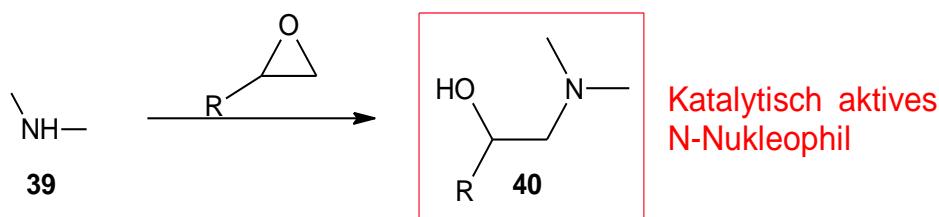


Abb. 13: Bildung der katalytischen N-Spezies (**40**) nach Zerfall des Beschleunigers Fenuron (**37**) und Addition von **39** an den Oxiranring.

Dieser katalysiert aufgrund seiner basischen Eigenschaften die Addition von DICY (**36**), indem es dieses deprotoniert und damit nukleophilisiert. Dies bewirkt, dass die Reaktion von DICY (**36**) mit dem Epoxidharz beschleunigt wird.[38] Wie in Abb. 14 dargestellt ist, werden offenkettige Reaktionsprodukte wie (**41**) und (**43**) mit Epoxidharzen gebildet (Pfad I und Pfad III zu Beginn).[38, 44] Bei Temperaturen oberhalb von 170°C können die hierbei gebildeten OH-Gruppen entsprechend Pfad II unter Etherbildung (**42**) mit Oxirangruppen reagieren.[44, 45] Es treten auch verschiedene Ringschlüsse auf, die von Gilbert[42] und Zahir[46] beschrieben wurden. Der Gilbert-Ringschluss gemäß Pfad III) führt zur Bildung von 2-Aminooxazolin (**44**) / 2-Iminooxazolidin (**45**); er findet bei Temperaturen ab 150°C statt. Der Zahir-Ringschluss (Pfad IV) führt zur Bildung von Oxazolidinon-Derivaten (**47**), allerdings erst bei Temperaturen ab 170°C. Bei so hohen Temperaturen nehmen die Cyanogruppen ebenfalls an den Vernetzungsreaktionen zu (**48**) und (**49**) teil (Pfad V).

Entsprechend dieser verschiedenen Reaktionspfade kann theoretisch ein Mol DICY (**36**) mit bis zu sechs Moläquivalenten Oxirangruppen reagieren, was sich mit dem experimentell gefundenen Ergebnis deckt.[38, 41] Die üblichen Härtungstemperaturen dieser Systeme liegen bei 180°C bei Einsatz von DGEBA als EP-Harz und 200°C bei Verwendung von multifunktionellen glycidierten Novolaken, um eine vollständige Aushärtung zu gewährleisten.[37]

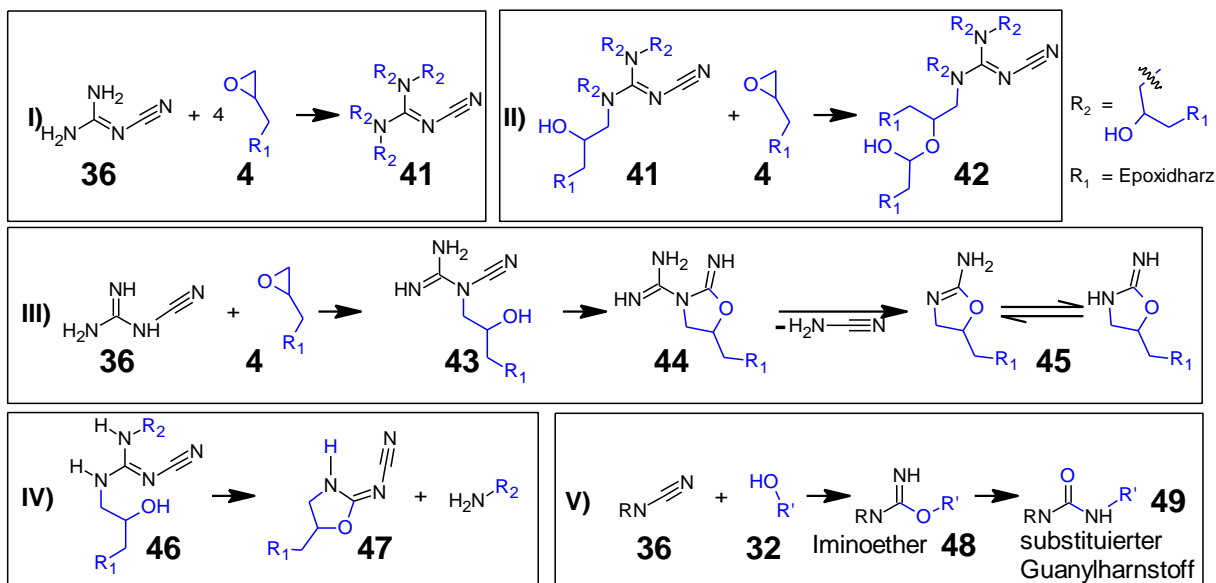


Abb. 14: I) Addition von DICY (36) an Oxirangruppen.[44, 45] II) Veretherung.[38, 44] III) Gilbert-Ringschluss.[42] IV) Zahir-Ringschluss.[46] V) Mechanismus nach Saunders *et al.*[47]

3.1.4. Beeinflussung der Bruchzähigkeit gehärteter EP-Systeme durch Zähmodifizier

Eine hohe Vernetzungsdichte hat positive Auswirkungen auf die T_g , doch kann sie zu erhöhter Sprödigkeit und somit einer geringen Bruchzähigkeit führen, d. h. die Harze haben eine vergleichsweise geringe Resistenz gegenüber der Entstehung und Ausbreitung von Rissen. Mit dem Einsatz von Zähmodifiern (engl. Toughener), kann die Sprödigkeit erheblich vermindert werden. Die Bruchzähigkeit wird mit dem Werkstoffkennwert des kritischen Spannungsintensitätsfaktors (K_{IC} , Definition siehe Kapitel 3.5) wiedergegeben. Dieser charakterisiert das Fortschreiten der Rissbildung.

Es gibt eine Vielzahl von Toughenern, deren Auswahl sich ganz nach dem entsprechenden EP-System richtet. Nicht jeder ist mit jedem Harzsystem kompatibel oder wirkungsvoll, zudem kann die gewünschte Verarbeitungsmethode die Auswahl einschränken. Dies ist beispielsweise bei Injektionsprozessen der Fall, da hierbei eine niedrige Viskosität benötigt wird, einige Toughener aber die Viskosität zu hoch ansteigen lassen.

Generell basiert der Effekt der Zähmodifizierung auf der Ausbildung einer zweiten Phase, die in der Epoxidharzmatrix vorliegt. Die Größe der Partikel dieser Phase reicht vom nm- bis zu μm -Bereich. Ihre Wirkung beruht meist darauf, dass sie die Rissausbreitung stoppen oder die durch Stöße in das Material eingetragene Energie verteilen und damit abmildern.[8, 48]

Es werden verschiedene mögliche Wirkungsweisen von Toughenern unterschieden,[49] siehe Abb. 15.

Bei dem sogenannten „Crack Pinning“ (1) handelt es sich um einen häufig vorliegenden Mechanismus. Hierbei wird der Riss beispielsweise mit Hilfe eines harten, nicht durchdringbaren Partikels gestoppt. Beim Auftreffen der Rissfront auf solche Partikel wird eine große Menge Energie absorbiert. Kommt hingegen der Riss nicht zum Halt, kann es zum „Crack Bowing“ (2) kommen. In diesem Fall wird der Riss zwar nicht gestoppt, aber dazu gebracht seine Richtung zu ändern und den Partikel zu umrunden, was ebenfalls viel Energie kostet. Das sogenannte „Crack Path Deflection“ ist in (3) zu sehen. Hierbei werden nacheinander mehrere Partikeln umrundet. Beim „Microcracking“ (4) wird ein großer Riss in verschiedene kleinere und damit energetisch schwächere zerteilt. Das „Particle-Yielding“ führt

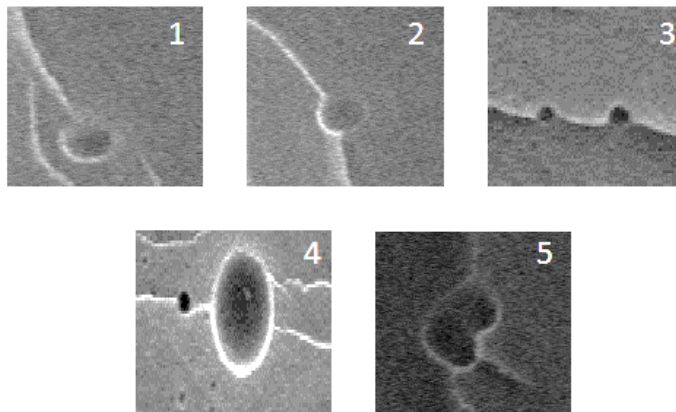


Abb. 15: Verschiedene Wirkungsweisen von Toughenern, welche in den hier untersuchten Systemen gefunden wurden. 1) Crack Pinning, 2) Crack Bowing, 3) Crack Path Deflection, 4) Microcracking und 5) Particle-Yielding.[49]

besonders effektiv zur Absorption von Energie, wobei der Partikel plastisch verformt wird. Ein weiterer Mechanismus wird als „Particle-Bridging“ bezeichnet. Hierbei wird der Partikel durch den Riss auseinandergezogen. Dabei verbleibt auf jeder Seite ein Teil des ursprünglichen Partikels.

Je nach EP-System und verwendetem Toughener kann einer oder auch mehrere dieser Mechanismen vorliegen. Für jedes System gibt es zudem eine optimale Beladung, d. h. zu hohe Mengen an zugesetztem Toughener führen zu keiner weiteren Verbesserung des K_{IC} -Wertes, sondern es kann sogar zu seiner Verringerung kommen.

In Tabelle 1 sind verschiedene gebräuchliche Toughener für Epoxidharzsysteme sowie deren Vor- und Nachteile aufgelistet.

Der Einsatz von **reaktiven Kautschuksystemen** ist eine häufig angewendete Methode der Zähmodifizierung. Als Pioniere auf diesem Gebiet gelten McGarry und Willner, welche 1966 die erste Arbeit zu diesem Thema veröffentlichten.[50] Daraufhin wurden verschiedene kautschukartige Systeme entwickelt.[8] Die industriell am stärksten vertretenen Produkte sind die carboxyterminierten Butadien-Acrylnitril- Flüssigkautschuke, CTBN (**50**) genannt, deren Struktur in Abb. 16 dargestellt ist.[8, 51]

Tabelle 1: Übersicht gebräuchlicher Toughener für Epoxidharzsysteme.

Toughener	Vorteile	Nachteile
Reaktive Kautschuksysteme (CTBN (50), ATBN, ETBN, HTBN)	gut zu verarbeiten	Absenkung von T_g und Modul
Unreaktive Kautschuksysteme (DAR, CSR)	Keine Absenkung der T_g	Höhere Kosten durch Synthese bei CSR, starke Erhöhung der Viskosität möglich

Thermoplaste (Beispielsweise PES, PEI, PU, PolyTHF)	T _g wird nicht beeinflusst, gleichbleibende Performance auch bei erhöhten Temperaturen	Starke Erhöhung der Viskosität möglich, Verarbeitung, Preis
Blockcopolymere	T _g und Modul werden nicht beeinflusst, geringe Menge notwendig	Starke Erhöhung der Viskosität möglich
Dendritische Polymere	Viskosität wird weniger beeinflusst	Abhängig vom System kann die T _g beeinflusst werden
Organische und anorganische Füllstoffe	Viskosität und T _g werden weniger beeinflusst, kostengünstig	Gute Verarbeitung oft erst durch Partikelbeschichtung möglich

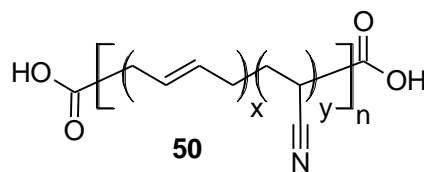


Abb. 16: Struktur von carboxyterminiertem Butadien-Acrylnitril-Flüssigkautschuk (CTBN (**50**)).[8, 51]

Dank der Carboxylgruppen addieren sie an die Oxirangruppen des Epoxidharzes, so dass der flüssige Toughener fest an das Netzwerk gebunden wird.[52] Bei der Aushärtung kommt es *in situ* zur Ausbildung einer zweiten Phase mit elastomerer Struktur. Die hierdurch entstandenen Kautschukdomänen dispergieren im Fall der mechanischen Beanspruchung des Materials die Energie, was dazu führt, dass die wirkenden Kräfte und entstehende Mikrorisse gestoppt werden.[8] Zudem wird in Abhängigkeit der zugesetzten Menge die T_g und der Modul durch die Verringerung der Netzwerkdicke gesenkt.[52, 53] Neben carboxyterminierten Butadien-Acrylnitril-Flüssigkautschuken gibt es aminterminierte (ATBN),[54] epoxiterminierte (ETBN),[55] und hydroxyterminierte (HTBN)[56, 57] Varianten. Üblicherweise lässt man die reaktiven Toughener vor ihrer Verwendung mit dem EP-Harz reagieren (Präformulierung), da hierdurch die Kompatibilität im ungehärteten EP-System erhöht ist.[8]

Neben reaktiven bieten additive Kautschuksysteme eine weitere Möglichkeit der Zähmodifizierung von EP-Systemen. Hierunter zählen dispergierte acrylische Kautschuke (DAR)[58] und vor allem die vorgeformten Kern-Schale-Partikel mit Kautschukanteil (CSR).[59, 60] Der Aufbau der CSR ist durch einen weichen Kern und eine harte Schale vorbestimmt: Die Schale der Partikel, die typischerweise eine Größe von 100-300 nm haben [22], bestimmt die Kompatibilität mit der Epoxidharzmatrix, der weiche Kautschukern sorgt für die Verbesserung der Bruchzähigkeit.[59] Ihre Vorteile liegen darin, dass Partikel mit unterschiedlichen Größen erhalten werden können und dass Materialeigenschaften wie die T_g nur marginal beeinflusst werden.[8] Als Nachteil sind die zusätzlichen Kosten für die Herstellung der Partikel anzusehen.[22]

Thermoplaste werden ebenfalls zur Zähmodifizierung von EP-Systemen eingesetzt. Als Beispiele hierfür sind Hochleistungsmaterialien wie Polysulfone (PSU/PES),[61-63] Polyetheretherketon (PEEK),[64, 65] Polyaryletherketone (PEAK)[66] sowie Polyetherimide (PEI, siehe Abb. 17 (**51**)) zu nennen.[51, 67] Aber auch weitere Thermoplaste wie Polycarbonate (PC)[68] oder Polyurethane (PU)[69] können in manchen Fällen verwendet werden.

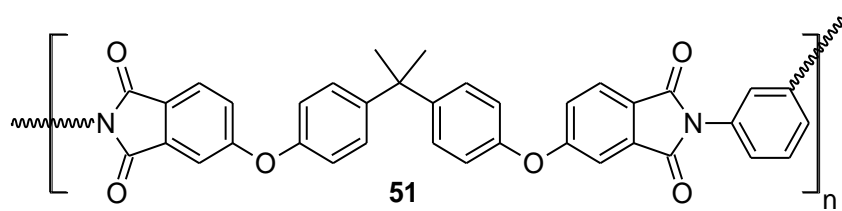


Abb. 17: Beispiel für einen Hochleistungsthermoplast: Polyetherimid (PEI, (**51**)).[70]

Das Interesse an diesen Materialien rührt daher, dass sie neben ihrer zähmodifizierenden Wirkung gute chemische und thermische Stabilitäten aufweisen. Ihre hohe T_g ermöglicht, im Gegensatz zu den meisten anderen Toughenern, eine gleichbleibende Performance auch bei erhöhten Temperaturen. Dies ist besonders für den Luft- und Raumfahrtsektor attraktiv.[8, 70] Ihr Nachteil besteht in der schlechten Löslichkeit und Problemen bei der Einarbeitung in EP-Systeme sowie in der starken Viskositätssteigerung bei ihrer Verwendung, weshalb sie hauptsächlich in Systemen, die mit dem Prepreg-Prozess verarbeitet werden, zum Einsatz kommen.[22]

Blockcopolymeren sind aufgrund ihrer Selbstorganisationsfähigkeit im Nanometer-Bereich (Mikrophasenseparation) und den daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten in den letzten Jahren intensiv untersucht worden.[71] Sie bestehen aus mehreren Blöcken, wobei bei Diblockcopolymeren ein Block mit dem Epoxidharz mischbar, der zweite hingegen nicht mischbar ist (AB-Copolymer). Bei Triblockcopolymeren (ABA-Copolymeren) ist der mittlere Block nicht, beide Außenblöcke jedoch mit dem EP-System mischbar. Der mischbare Block kann z.B. aus Polymethylmethacrylat und der unmischbare aus Poly(*n*-butylacrylat) bestehen.[72] Aufgrund der unterschiedlichen Verträglichkeit der einzelnen Blöcke mit der umgebenden Matrix kommt es zur Mikrophasenseparation, was den K_{IC} -Wert deutlich verbessern kann. Die jeweils gebildeten Strukturen der Mikrophasen, deren Größe im Bereich von 10 – 50 nm liegen, sind insbesondere von der Natur der einzelnen Blöcke und der eingesetzten Konzentration abhängig.[51, 63, 72-74] Nach der Aushärtung der EP-Matrix liegen die Mikrophasen fixiert vor und können die durch Stöße in das Material induzierte Rissausbreitung stoppen, ohne dass die T_g und der Modul abgesenkt werden.[73]

Dendritische Polymere (HBP's) weisen eine hochverzweigte Struktur und eine große Anzahl von funktionellen Gruppen[75] und außerdem eine niedrige Viskosität auf.[76] Ihre zähmodifizierende Wirkung beruht auf Hohlräumen im Inneren ihrer stark verästelten sphärolithischen Strukturen. Durch ihre Elastizität wird die Bruchzähigkeit und damit der K_{IC} -Wert gesteigert.[22, 77]

Organische & anorganische Füllstoffe bilden die letzte Gruppe der Zähmodifizierer. Literaturbekannt sind z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen,[54, 78, 79] Alumosilikat-Nanopartikel (Nanoclays),[80-84] TiO_2 [85, 86], Al_2O_3 [87] und $AlO(OH)$. [88-90] Die in Kompositen eingesetzten Glas-[91] oder Kohlenstofffasern[92, 93] kann man ebenfalls zu den anorganischen Füllstoffen zählen. Häufig werden Kompositen verschiedene der genannten Toughener hinzugesetzt. In Kombination mit HBP's oder reaktiven Kautschuksystemen entstehen mit den genannten Füllstoffen Hybrid-Systeme, die idealerweise verschiedene positive Eigenschaften vereinen.[52, 54, 77-79, 91, 94] Ihr genereller Vorteil beruht auf der Verbesserung der Dimensionsstabilität bei positiver Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften. Da sie die T_g nicht negativ beeinflussen,[90] können so Hybrid-Systeme erzeugt werden, die beispielsweise trotz Kautschukzusätzen keinen T_g -Abfall aufweisen. Die teilweise schlechten Einarbeitungseigenschaften lassen sich durch das Funktionalisieren und Behandeln der Partikeloberflächen der anorganischen Additive partiell ausgleichen.[85]

3.2. Anwendungen von faserverstärkten Kompositen mit EP-Matrix und deren Herstellung

Etwa 50% aller Matrixmaterialien für CFK und GFK bestehen aus Duromeren. Neben ungesättigten Polyestern (UP) und Polyurethanen (PU) sind hierfür insbesondere die Epoxidharze von Bedeutung. Auf verschiedene Epoxidharz-Systeme und ihre chemische Natur wurde in den vorherigen Abschnitten ausführlich eingegangen. Der Grund für diesen bevorzugten Einsatz von Epoxidharz-Systemen sind die folgenden Materialeigenschaften (abhängig von Harz-Härter-Auswahl): Gute mechanische Eigenschaften, hohe Temperaturreistenz, geringe Feuchtigkeitsaufnahme, eine große Auswahl an Ausgangsmaterialien und möglichen Produktionsprozessen. Dank der guten Balance zwischen Verarbeitungs- und Materialeigenschaften sowie den vielen Kombinationsmöglichkeiten der Ausgangssubstanzen kann jedes System genau den gewünschten Anforderungen angepasst werden. Es lassen sich so verschiedene Lösungen finden, wie flexible oder steife, ungefüllte oder gefüllte, nichtleitende oder sogar elektrisch bzw. thermisch leitende Systeme.[8, 95]

Generell kann gesagt werden, dass im Transportsektor, Bauwesen, E&E-Sektor (Elektrisch- und elektronischer-Sektor) sowie im Sport- und Freizeitsektor mit Glasfasern und mit Kohlenstofffasern verstärkte Kunststoffe zum Einsatz kommen. Im Transportsektor werden vor allem faserverstärkte EP-Systeme für Automobilanwendungen verwendet. Diese werden in strukturellen Teilen und Karosserien eingesetzt und finden zunehmend breitere Anwendungen im Kraftfahrzeugbau. Im Sport und Freizeitbereich werden diese Komposite für Angeln, Tennisschläger, Stiele von Golfschlägern, Fahrradrahmen, Skier und Musikinstrumente verwendet. Im Bausektor werden glasfaserverstärkten Komposite bevorzugt. Sie haben einen Anteil von 34%, kohlenstofffaserverstärkte Komposite sind dagegen nur zu 5% vertreten, jedoch beinhalten sie ein hohes Potential für die Zukunft. Beispiele für Anwendungen im Bausektor sind Rohre, verstärkter Zement und tragende Elemente. Mit 15% ist bei den GFK der E&E-Sektor vertreten. CFK kommen hier nicht zum Einsatz, da die Materialanforderungen niedriger sind und die Kosten für diese Fasern zu hoch wären.

Hier sind vor allem Leiterplatten (PCB, wenn keine Komponenten aufgebracht sind, ist die korrektere Bezeichnung PWB) zu nennen, die in jedem modernen elektronischen Gerät verbaut sind. Auf die üblicherweise für PWB eingesetzten EP-Systeme wurde in Abschnitt 3.1.3 ab S. 11 bereits eingegangen.

Da CFK Hochleistungs-Werkstoffe sind und ein weiteres Anwendungsspektrum als GFK aufweisen, ist ihr Einsatz in der Luft- und Raumfahrts- sowie der Verteidigungsindustrie mit 30% stärker ausgeprägt. CFK werden zudem mit einem Anteil von 13% für Windkraftanlagen und mit 1% für die Seefahrt eingesetzt. Dem zukünftigen Bedarf an CFK wird ein hohes Wachstumspotential zugesprochen. Es wird angenommen, dass von 2015 bis 2022 der Bedarf für die Luft- und Raumfahrt sowie die Militärtechnik um 9,4% pro Jahr und für den Automobilsektor sogar um 17% pro Jahr ansteigen wird![11, 95-97]

Die vielfältigen möglichen Anwendungen für Faserverbundwerkstoffe lassen bereits erahnen, dass eine ganze Palette an industriellen Verarbeitungsmethoden zur Verfügung steht. In Abb. 18 sind die prozentualen Anteile der verschiedenen Herstellungsprozesse für GFK und CFK für das Jahr 2015 aufgeführt und in Tabelle 2 werden verschiedene Herstellprozesse miteinander verglichen.

Der sogenannte **Prepreg-Prozess** ist typisch für die Luft- und Raumfahrt- sowie die Verteidigungsindustrie. Bei GFK wird dieser Herstellungsprozess zu 22% angewandt, bei CFK zu 43%. Bauteile mit hohen Faseranteilen können so erzeugt werden. Zunächst werden sogenannte Prepregs (von „pre-impregnated“) hergestellt. Sie bestehen aus Fasern, Geweben oder Vlies in flacher Form, die z.B. mit Epoxidharzformulierungen getränkt, aber nur partiell mit dem Härter umgesetzt sind. So bleibt das Material reaktiv und kann unter Kühlung längere Zeit gelagert und dann verformt werden, was für die Verarbeitung notwendig ist. Bei Bedarf werden die Prepregs zurechtgeschnitten,

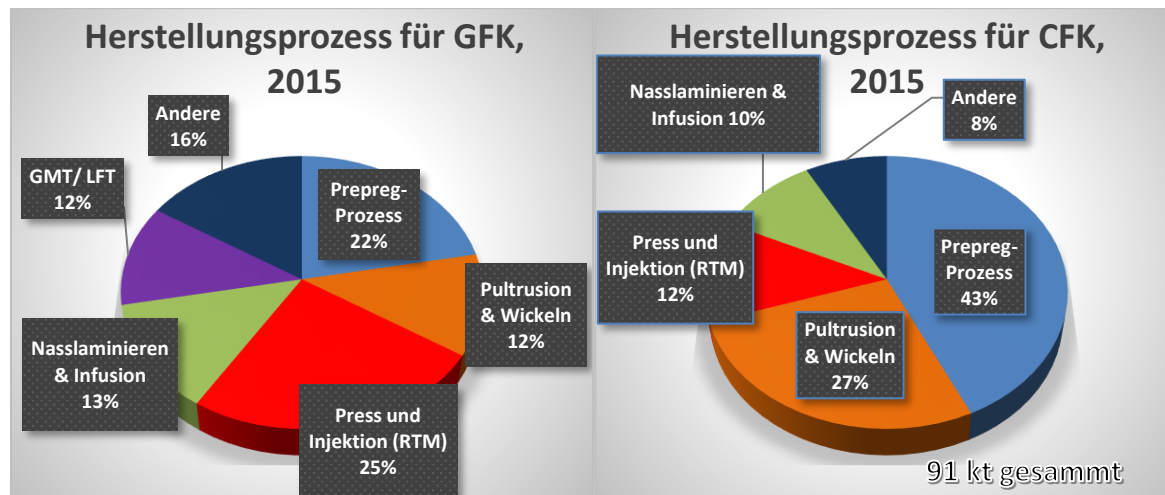


Abb. 18: Verschiedene Herstellungsprozesse für GFK und CFK im Jahr 2015, prozentual aufgelistet.[95]

zusammengefügt und dann unter Vakuum in einem Ofen oder unter Druck in einem Autoklav oder in einer Heißpresse gehärtet. Neben dem Einsatz für Luft- und Raumfahrt- sowie Verteidigungsanwendungen werden Prepregs u. a. für PCB's eingesetzt. Somit sind auf diese Weise hergestellte Epoxidharzmaterialien in den meisten elektronischen Geräten verbaut.

Die **Pultrusion** und das **Wickeln** sind mit einem Anteil von insgesamt 27% bei CFK die am zweitstärksten eingesetzten Verfahren. Bei der Pultrusion handelt es sich um einen relativ kostengünstigen, einfachen und kontinuierlichen Prozess. Die entsprechenden Fasern werden als Garn oder Gewebe kontinuierlich mit Epoxidharz getränkt und in die gewünschte Form gebracht (Rohre, Profile...). Im Anschluss werden die Formteile mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch einen nachgeschalteten Ofen gefahren, ausgehärtet und in die gewünschte Länge geteilt. Der Wickelprozess ist ebenfalls hoch automatisiert. Bei diesem Verfahren werden mit Harz getränkte Fasern unter Spannung um eine Spindel gewickelt. Je nach Spindelform entstehen Rohre, offene Zylinder oder Tanks. Die Spindel wird am Ende des Prozesses nach der Aushärtung des Harzes herausgelöst oder kann als schützende Innenschicht eines Tanks enthalten bleiben. [98]

Bei **Injektionstechniken** wie **RTM (resin transfer moulding)** handelt es sich um kosteneffiziente Produktionsmethoden für mittlere Stückzahlen. Sie werden etwa doppelt so häufig für GFK eingesetzt (25%) als für CFK (12%). In eine Formkavität werden die Fasern/Gewebe vorgelegt. Im Anschluss wird die Form mit einem Gegenstück geschlossen, und es wird unter Druck die Harzformulierung injiziert. Um den Harzfluss zu beschleunigen kann ein Unterdruck angelegt werden. Je nach ausgewählter Form wird in ihr anschließend das Bauteil durch Beheizen ausgehärtet. Eine genaue Temperaturregelung ermöglicht eine Automatisierung des Prozesses und somit schnelle Produktionszyklen.

Das Nasslaminieren ist mit einem Anteil von nur 13% für GFK und 12% bei CFK vertreten. Fasern oder Gewebe werden dabei in eine offene Form gelegt und per Hand imprägniert. Das Harz wird mit speziellen Rollern gleichmäßig verteilt oder auf die Fasern aufgesprüht. So können unterschiedliche Produkte wie Boote, Tanks, Gehäuse usw. aus Kompositen hergestellt werden. Die Produktionsrate liegt hier eher im niedrigen Bereich.

Infusionsprozesse, auch Vakuum-Infusionsprozesse (VIP) genannt, zeichnen sich dadurch aus, dass ein zu imprägnierendes Gewebe in einem Vakuumbeutel vorgelegt wird. Im Gegensatz zur Prepreg-Methode wird zunächst ein Unterdruck angelegt, wodurch das Gewebe komprimiert wird. Anschließend zieht der Unterdruck das reaktive Harzgemisch in die gewünschte Form. Durch diesen

Tabelle 2: Verschiedene Herstellungsprozesse für GFK und CFK.[95, 97-99]

Prozess	Formen	Druck	Kosten und Prozess
Nasslaminieren	Offene Form	Luftdruck	Geringe Stückzahlen
Prepreg	Vakuumbeutel	Unter- oder Überdruck	Häufig hoch, bis auf PCB eher kleine Serien
Infusion	Vakuumbeutel, auch große Strukturen	Unterdruck	Geringe Stückzahlen
Press und Injektion (RTM...)	Geschlossene Form mit Gegenstück	Überdruck, evtl. noch Unterdruck angelegt	Kostengünstig, mittlere Stückzahlen
Pultrusion	Formgebung ähnlich der Extrusion	Luftdruck	Kostengünstig, kontinuierlich
Wickeln	Formkörper	Luftdruck	Kostengünstig, kontinuierlich

Aufbau lassen sich auch große Strukturen erstellen. Um die Herstellungskosten zu senken wird der vergleichsweise einfach aufgebaute und kostengünstigere Infusionsprozess immer häufiger eingesetzt.[48] Wie beim Nasslaminieren ist die mögliche Produktionsrate ebenfalls relativ niedrig.

Glasmattenverstärkte Thermoplaste (GMT) und Langfaserverstärkte Thermoplaste (LFT) sind für GFK mit 12% von Bedeutung. Hierbei handelt es sich um die Verarbeitung von Thermoplasten. Bei GMT werden Thermoplaste mit Glasfasermatten und bei LFT hingegen mit langen Fasern verstärkt. Der Anteil beider Prozesse ist im Jahr 2016 um über 6% angestiegen, wobei hierfür vor allem Projekte in der Fahrzeugindustrie verantwortlich sind.

Ausführliche Beschreibungen und Ausführungen zu den einzelnen Methoden der Herstellung und Verarbeitung von Faserverbundwerkstoffen sind in der Literatur gegeben.[95, 97-99]

3.3. Flammschutz von Epoxidharzen

Die generellen Aufgaben von Flammschutzmitteln (FSM) bestehen darin Brände ganz zu verhindern oder die Ausbreitung eines Brandes zu verzögern. Durch eine solche Verzögerung erhöht sich die Fluchtzeit, so dass die Todesrate durch Brände auf diese Weise effektiv verringert wird.

Werden keine FSM verwendet und es ist eine Zündquelle zugegen, so laufen mehrere Prozesse während der Entflammung und des folgenden Brandes des Kunststoffes ab. Durch die Hitzequelle werden die langen Polymerketten bzw. das Netzwerk endotherm zu kurzen Fragmenten zersetzt, welche durch die Wärmequelle verdampfen und in die Gasphase überführt werden (Pyrolyse). Die stattfindenden Zersetzungsprozesse wurden für unterschiedliche amingehärtete EP-Systeme untersucht und unterscheiden sich je nach vorliegendem System in einzelnen Schritten voneinander.[100-103] Bei allen Systemen ist einer der erste Schritte bei der thermischen Zersetzung die Dehydratisierung der sekundären Alkohole zu allylischen Amiden. Ein weiterer entscheidender Schritt stellt die Spaltung der C-N-Bindungen da. Durch die Vermischung der nach weiteren Folgeschritten gebildeten Pyrolysegase mit dem Luftsauerstoff entsteht ein brandfähiges Gemisch, das sich durch die externe Hitzequelle entzündet. Sobald die entstandene Flamme ausreichend Energie erzeugt, ist für das Fortbestehen des Brandes keine externe Zündquelle mehr notwendig. Das Feuer kann sich durch die thermische Rückkopplung selbst erhalten (siehe Abb. 20). Sobald es bei diesem Prozess zur Ausbildung einer stabilen Flamme kommt, läuft die Pyrolyse unter anaeroben Bedingungen ab, d. h. es ist kein Sauerstoff beteiligt.

Bei der eigentlichen Verbrennung laufen Radikalreaktionen in der Gasphase ab, die modellhaft mit dem in Abb. 19 dargestellte Bolland-Gee-Schema beschrieben werden. [4, 104, 105]

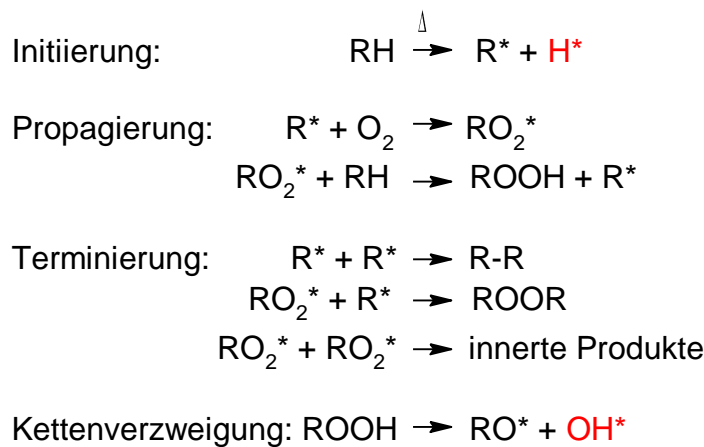


Abb. 19: Das allgemeine Bolland-Gee-Schema für den oxidativen, radikalischen Abbau eines Polymers RH.[4, 104, 105]

Hier ist besonders der Propagierungsschritt hervorzuheben, wodurch die Reaktion autokatalytisch wird. Das Peroxidradikal RO_2^* abstrahiert vom nächsten Substrat ein Proton, wobei ein neues R^* -Radikal entsteht. Durch die Verbrennung wird dem Polymer immer mehr Energie zugeführt, dies führt zur Bildung von hochreaktiven Hydroxyl- und Wasserstoffradikalen (rot markiert), welche mit dem Polymer reagieren. Dies fördert seine Autoxidation, wodurch es schneller abgebaut wird. Ab einem bestimmten Punkt wird durch den Abbau so viel Energie geliefert, dass der entstehende Brand sich selbst erhält und die externe Zündquelle nicht mehr benötigt wird. Der genaue Ablauf der Propagierungsreaktion und die Natur der gebildeten Zersetzungsprodukte ist vom jeweiligen Polymer abhängig.[106]

Um ein Polymer, im Rahmen dieser Arbeit Epoxidharze, flammzuschützen, kann, wie in Abb. 20 gezeigt wird, in verschiedene Teilprozesse der Verbrennung eingegriffen werden. Zum einen kann die

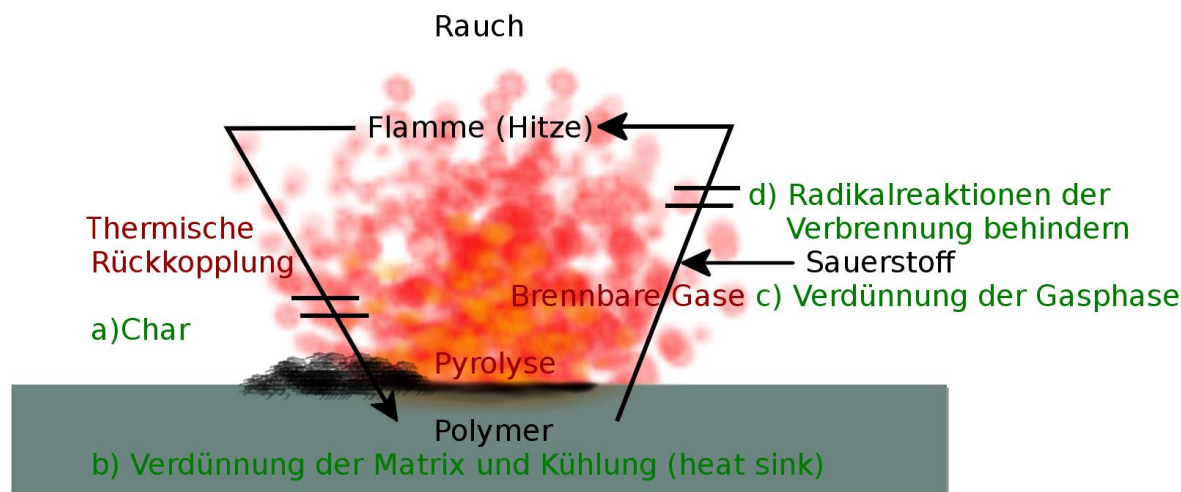


Abb. 20: Brandprozess und Möglichkeiten des Einschreitens (a-d).

Bildung einer schützenden Schutzschicht durch entsprechende FSM (P-, N- und B-haltig) hervorgerufen bzw. gefördert werden (Wärme und O_2 -Schutz). Außerdem wird die thermische Rückkopplung je nach Schichtbeschaffenheit verringert und somit das verbleibende Polymer vor der Verbrennungshitze geschützt (a). Derartige Schutzschichten bezeichnet man als "Char". Hierbei dehydratisiert das phosphorhaltige FSM unter Bildung von Polyphosphorsäure (52) die Polymermatrix, wobei es zur Carbonifizierung und Ausbildung des Chars kommt. Bedingt durch seine chemische Struktur (Hydroxylgruppen tragende Matrix, bei aminischer Härtung) ist die Dehydratisierung für EP-Harze besonders zugänglich, wodurch es direkt als Kohlenstofflieferant (sog. Charing-agent) dient. Diese Schichten können sich durch den Einsatz von Treibmitteln (z.B. Melaminbasiert (53)) um ein Vielfaches ausdehnen, wodurch ihre Schutzwirkung noch effizienter wird (Intumeszenz, siehe Abschnitt 3.3.3).

Zum anderen besteht die Möglichkeit der Verdünnung der Polymermatrix beispielsweise mit anorganischen Füllstoffen, die sich endotherm zersetzen können und dadurch das Polymer kühlen (heat sink, b). Setzen FSM bei der Verbrennung inerte Gase wie Wasser oder Stickstoffverbindungen (N_2 , NH_3) frei, so wird zudem die Gasphase verdünnt (c). Die letzte gezeigte Möglichkeit besteht darin, die in Abb. 19, S. 20 aufgeführten Radikalreaktionen, welche die Verbrennung aufrechterhalten, zu unterbrechen. Dies lässt sich mit Hilfe solcher FSM erreichen, die ebenfalls Radikale bilden, die mit den hoch reaktiven OH^* - und H^* -Radikalen reagieren und sie unschädlich machen (d). Demzufolge können FSM in alle wesentlichen Schritte des Verbrennungsprozesses eingreifen.

Die Art der Zugabe und die Wechselwirkungen der FSM mit der Harzmatrix können sich stark unterscheiden. Es können unreaktive Flammenschutzadditive hinzugefügt werden, die verteilt oder gelöst in der Polymermatrix vorliegen. Je nach Natur dieser Additive kann es jedoch über einen längeren Zeitraum zum Herausdiffundieren aus dem Material kommen (leaching), wodurch die flammhemmenden Eigenschaften verloren gehen und es wegen der Substanzfreisetzung zu Problemen für Mensch und Umwelt kommen kann. Zudem gibt es auch reaktive FSM, welche nach ihrer Zugabe zu einem integralen Bestandteil der Polymerstruktur werden. Derartige FSM werden insbesondere für thermisch härtbare Harzsysteme, z. B. für Epoxidharze, verwendet.

Für jede Anwendung müssen geeignete FSM gesucht bzw. entwickelt werden. Es ist besonders wichtig, dass aufgrund ihrer chemischen Struktur eine Kompatibilität mit dem verwendeten Kunststoff gegeben ist. Das FSM und das Polymer sollten sich in einem ähnlichen Temperaturbereich zersetzen, um eine effektive Wirkung zu gewährleisten.[107]

3.3.1. Halogenhaltige Flammschutzmittel

Eine lange Zeit haben FSM, die auch für EP-Harze zur Anwendung kamen, auf halogenhaltigen Verbindungen basiert, da diese besonders effektiv sind. Auch derzeit werden halogenhaltige FSM im großen Stil produziert.[6, 108] Als Halogen kommen Chlor, aber vor allem das effiziente Brom zum Einsatz. Im Brandfall wird bei diesen Substanzen die C-Br-Bindung gespalten. Es kommt zur Freisetzung von Br-Radikalen in die Gasphase, wo sie die im Verbrennungsprozess entstehenden hochreaktiven Hydroxyl- und Wasserstoff-Radikale abfangen und damit die Verbrennung behindern (siehe Abb. 21).[107]

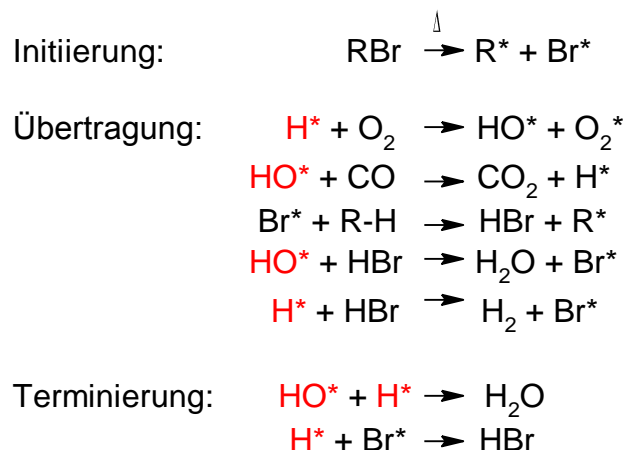


Abb. 21: Allgemeiner Wirkungsmechanismus von gasphasenaktiven halogenhaltigen FSM. Abzufangende Radikale sind rot dargestellt.[107]

Ein typisches halogenhaltiges Flammschutzmittel, welches in EP-Harzen zum Einsatz kommt, stellt das in Abb. 22 aufgeführte bromhaltige tetrabromierte Bisphenol A (TBBA (54)) dar. Es wird besonders für E&E-Anwendungen eingesetzt und ist in vielen elektronischen Geräten enthalten.[109] TBBA (54) ist das hauptsächlich in EP-Harz-basierten FR-4-Laminaten (siehe Kapitel 3.1.3, ab S. 11) für Leiterplatten eingesetzte FSM. Es besitzt zwei Hydroxyphenylgruppen, die es ihm ermöglichen mit den Oxirangruppen der EP-Harze zu reagieren und somit zu einem Bestandteil des Epoxidharz-

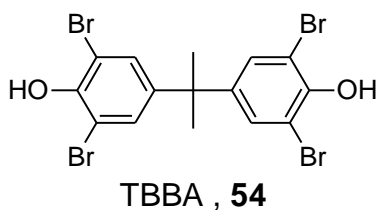


Abb. 22: Tetrabromiertes Bisphenol A (TBBA (54)), das in Epoxidharzsystemen z.B. für Leiterplatten als FSM zum Einsatz kommt.[109]

netzwerkes zu werden, so dass es bei normalem Gebrauch nicht mehr aus dem Material austreten kann. Aufgrund der gesteigerten Rauchgasentwicklung und Bildung von toxischen Gasen im Fall eines Brandes (z. B. HBr) werden nachhaltigere Alternativen gesucht.[37, 107, 110, 111]

3.3.2. Metallhydroxide

Metallhydroxide gehören zu den additiven FSM. Sie weisen folgende Vorteile auf: Sie sind kostengünstig, nicht toxisch und umweltfreundlich, weswegen sie als Alternative für halogenhaltige FSM attraktiv sind.[109]

Ein großer Nachteil der Metallhydroxide ist, dass diese Stoffe zum Erreichen der gewünschten flammgeschützten Eigenschaften in Konzentrationen von 40-60% eingearbeitet werden müssen, was deutlich mehr ist als bei den halogenhaltigen FSM. Dies beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Materials in nicht unerheblichem Maße.[3, 109, 110, 112] Ihre Wirkungsweise kann durch eine kühlende und verdünnende Wirkung erklärt werden. Sie reagieren wie in Abb. 23 aufgeführt ist in der kondensierten Phase endotherm zu den entsprechenden Metalloxiden unter Wasserabspaltung. Somit

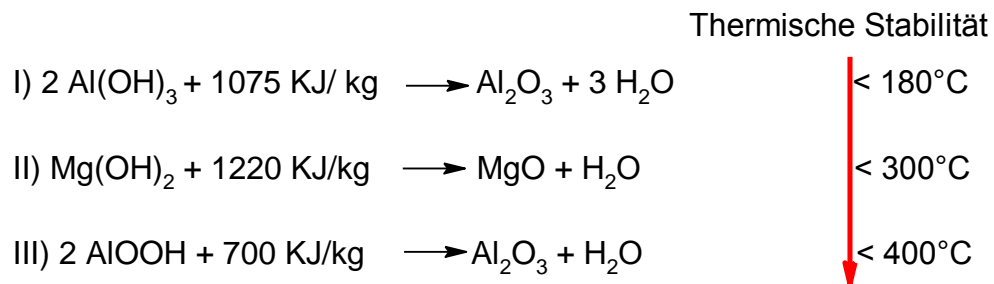


Abb. 23: Endotherme Zersetzung von I) Al(OH)_3 (55, ATH), II) Mg(OH)_2 (56, MDH) und AlO(OH) (57, Böhmit) unter Bildung von Metalloxid und Wasser.[109, 112-116]

fungieren sie als Energiesenke (heat sink), da die verringerte Substrattemperatur die Pyrolysisrate erniedrigt. Außerdem wird durch das sich bildende Wasser die Oberfläche gekühlt und die brennbaren Gase verdünnt.[3, 107, 112] Die in Abb. 23 aufgeführte endotherme Reaktion beginnt bei ATH bereits bei etwa 180°C , weshalb der Einsatz in Kunststoffen, die bei höheren Temperaturen verarbeitet werden, wie z.B. Epoxidharzen für Leiterplatten sowie Engineering Plastics, unmöglich ist. Mg(OH)_2 (MDH) dehydratisiert hingegen erst bei etwa 300°C .[107, 110]

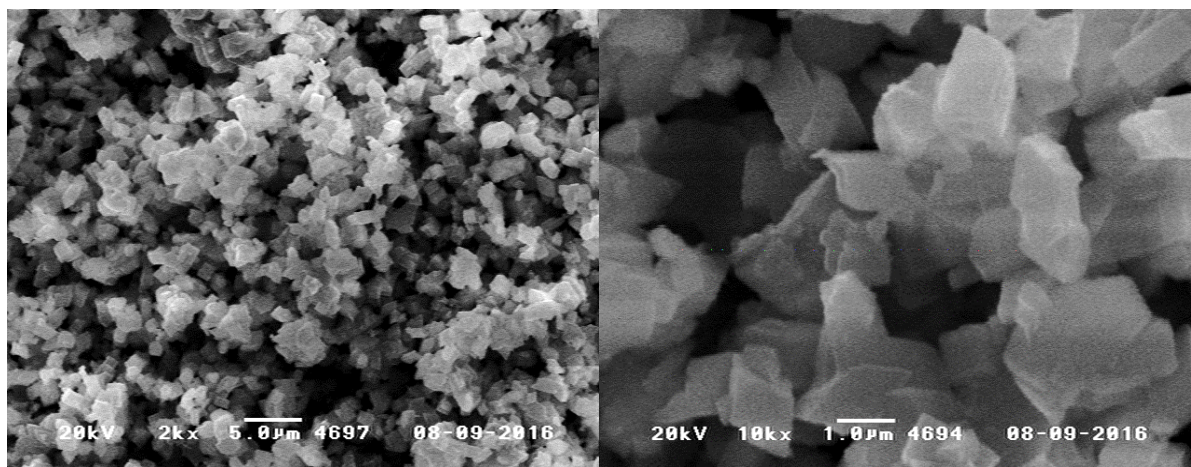


Abb. 24: REM-Aufnahme eines erwerblich erhältlichen Böhmits.

Aluminiumoxidhydroxid ($\text{AlO}(\text{OH})$), auch Böhmit genannt, weist im Gegensatz zu ATH und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eine höhere thermische Stabilität auf, weshalb es in speziellen Fällen ATH ersetzt.[117] Hierdurch kann es anstelle dieser Verbindungen auch in Epoxidharzsystemen eingesetzt werden, die dem bleifreien Löten unterzogen werden (höhere Verarbeitungstemperatur).[109] Wie in Abb. 24 zu sehen ist, kann Böhmit in feinen Blättchen vorliegen und so gut in der Polymermatrix oder in den Monomeren dispergiert werden. Böhmit reagiert unter Freisetzung von Wasser bei etwa 400°C zu Aluminiumoxid (Al_2O_3).[118] Der Einfluss von Böhmit (kristallin, im Mikro- und Nanometerbereich) auf verschiedene Polymere,[112, 114, 119-122] als auch auf unterschiedliche Epoxidharzsysteme, wurde bereits untersucht. Hierbei sind unter anderem die Harzsysteme D.E.N. 438 (DGEBA)/ DICY/ Fenuron[37], DGEBA/ IPDA[123, 124] und DGEBA/ DDM[115, 125] zu nennen. Durch die Zugabe von Böhmit wird die Glasübergangstemperatur (T_g) nicht negativ beeinflusst.[37, 125]

3.3.3. Phosphorhaltige Flammenschutzmittel

Es wurden große Anstrengungen unternommen, um umweltverträgliche und toxikologisch unbedenkliche Alternativen zu halogenhaltigen FSM zu finden, die keine so hohen Konzentrationen wie die Metallhydroxide für das Erreichen einer flammhemmenden Wirkung erfordern. Phosphorhaltige FSM können eine Lösung für das Problem sein, die oben genannten Nachteile der halogenierten FSM zu vermeiden. Im Vergleich zu den Metallhydroxiden benötigen sie geringere Konzentrationen, so dass ihr Einfluss auf wichtige Materialeigeneigenschaften der flammzuschützenden Kunststoffe weniger ausgeprägt ist.[109]

Phosphorhaltige Verbindungen werden abhängig von ihrer chemischen Umgebung um das Phosphoratom in verschiedene Verbindungsklassen eingeteilt. In Abb. 25 sind die Grundstrukturen

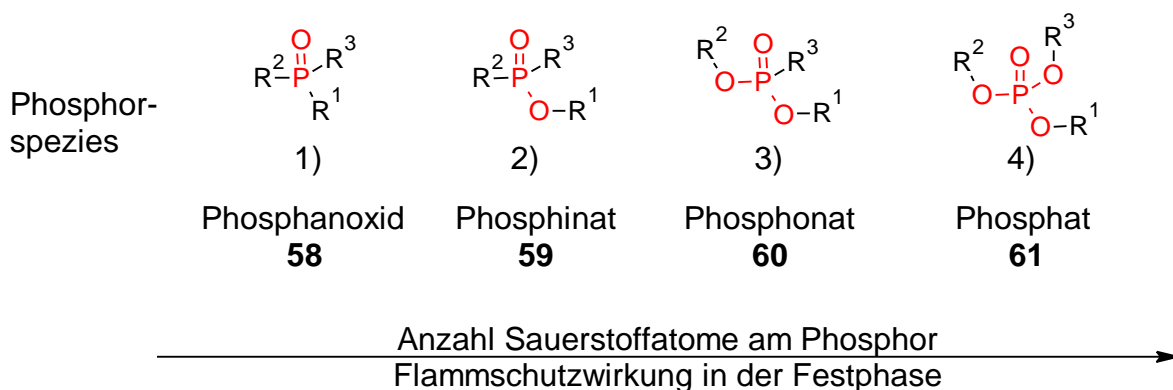


Abb. 25: Unterscheidung der verschiedenen für den Flammenschutz wichtigen Phosphorspezies mit R = organische Reste. Mit zunehmender Anzahl von Sauerstoffatomen am Phosphoratom ändert sich die flammhemmende Wirkung. Von links nach rechts nimmt ihre Festphasenwirkung (Charring) zu und ihre Gasphasenwirkung (Radikalmechanismus) ab.[126]

von für den Flammschutz wichtigen Verbindungsklassen dargestellt, die jeweils unterschiedliche chemische Umgebungen um das Phosphoratom aufweisen. Links ist die Grundstruktur von Phosphanoxiden (**58**) abgebildet, deren Phosphoratom jeweils von drei organischen Resten sowie einem Sauerstoffatom umgeben sind. Hierbei sind die organischen Reste R_1 , R_2 und R_3 mittels Phosphor-Kohlenstoff-Bindung mit dem Phosphoratom verbunden, so dass letzteres von drei Kohlenstoffatomen sowie einem Sauerstoffatom umgeben ist.

Ist einer dieser drei Reste durch ein weiteres, aber einfach gebundenes, negativ geladenes Sauerstoffatom bzw. eine $\text{O}-R_1$ -Gruppe ersetzt, so liegt ein Phosphinat (**59**) vor. Beim Ersetzen von zwei Resten durch O^- bzw. durch $\text{O}-R$ -Gruppen spricht man von einem Phosphonat (**60**), bei dreien

liegt ein Phosphat bzw. Phosphorsäureester (**61**) vor. Die flammhemmende Wirkung der in Abb. 25 aufgeführten Verbindungsklassen wird in erheblichem Maß von der chemischen Umgebung um das Phosphoratom beeinflusst.[127] Je nach ihrer Struktur können sie sowohl festphasen- als auch gasphasenaktiv wirken.[4, 109, 128] Mit zunehmender Anzahl von Sauerstoffatomen am Phosphoratom ändert sich in der Regel auch ihre flammhemmende Wirkung von einem vorzugsweise gasphasenaktiven Mechanismus zu einem vorwiegend festphasenaktiven.[126] Beispielsweise zeigen Addukte aus 9,10-Dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO (**62**)), welche P-C-Bindungen aufweisen und vorzugsweise in der Gasphase wirken, besonders in Epoxidharzsystemen mit hohen Aromatenanteil und hoher Vernetzungsdichte (D.E.N. 438/ DICY/ Fenuron) eine gute FlammSchutzeffizienz. FSM, die eher einen Festphasenmechanismus bevorzugen (Phosphonate (**58**) oder Phosphate (**61**)) sind hingegen eher in Epoxidharzsystemen mit geringerer Netzwerkichte (DGEBA/ DICY/ Fenuron) wirkungsvoll. Durch dieses Wissen kann bereits abgeschätzt werden, welche Art von phosphorhaltigen FSM in welchem Epoxidharzsystem am effektivsten wirken wird.[109, 129]

Das einfachste phosphorhaltige FSM ist elementarer roter Phosphor, der als Additiv hauptsächlich in Thermoplasten, aber auch in EP-Harzsystemen Verwendung findet. Dieser wird vor der Verwendung zunächst verkapselt und stabilisiert, damit eine sichere Verarbeitung gewährleistet ist.[130-132] Er wirkt primär in der Gasphase.[109, 133] Wegen der Eigenfärbung von rotem Phosphor ist bei seinem Einsatz die mögliche Farbwahl für das flammgeschützte Produkt auf Rot-, Brauntöne oder dunkle Farben beschränkt. Neben rotem Phosphor kommen vor allem Organophosphorverbindungen als FSM zum Einsatz, wie z.B. Phosphinate (**59**) und Phosphate (**61**). Phosphinate (**59**) sind FlammSchutzadditive mit einem hohen Phosphoranteil, guter thermischer Beständigkeit und geringer Feuchtigkeitsaffinität.[109, 134, 135] Ein bekannter Vertreter der Phosphinate (**59**) ist das Diethylphosphinat des Aluminiums (DEPAL). Seine FlammSchutzwirkung wurde sowohl in verschiedenen thermoplastischen Polymersystemen[136] als auch für E&E-Anwendungen in Epoxidharzen untersucht.[109, 134, 135, 137] DEPAL wirkt aufgrund seiner chemischen Umgebung primär in der Gasphase.[138]

Im Fall einer Gasphasenaktivität liefern die phosphorhaltigen FSM infolge der Pyrolyse PO^* - und PO_2^* -Radikale, welche die Hauptrolle als aktive Spezies übernehmen.[139] In Abb. 26 sind die Reaktionen in der Gasphase aufgeführt. Prinzipiell ist der Wirkungsmechanismus demjenigen der halogenierten Verbindungen ähnlich. Das gebildete PO^* / HPO und PO_2^* / HPO_2 ist dem Br^* / HBr in der Wirkungsweise verwandt: es kommt zur Flammvergiftung. Die hoch reaktiven OH^* und H^* -Radikale werden unter Bildung wesentlich reaktionsträgerer Moleküle abgefangen, wodurch die Verbrennung behindert wird.[107, 139]

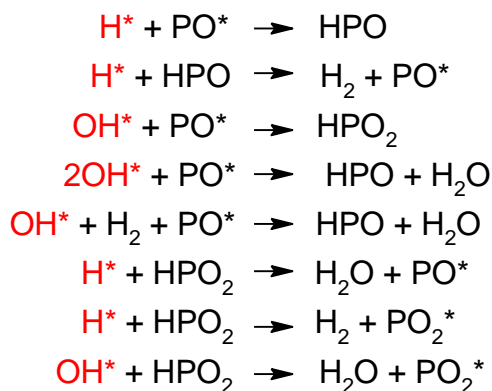


Abb. 26: Allgemeiner Wirkungsmechanismus von gasphasenaktiven phosphorhaltigen FSM. Abzufangende Radikale sind rot dargestellt.[107, 139]

Der bekannteste Vertreter für gasphasenaktive phosphorhaltige Verbindungen ist das in Abb. 27 dargestellte DOPO (**62**).^[140] Es wirkt vornehmlich durch Freisetzung von PO*- und HPO-Spezies in der Gasphase, worauf TD-MS-Messungen (thermal desorption mass spectroscopy) schließen lassen. Auch kann DOPO (**62**) oder FSM, die DOPO-Derivate sind, in der Festphase durch Char-Bildung wirken, wobei meist die Gasphasenaktivität deutlich stärker ausgebildet ist.^[103] Welcher Mechanismus inwieweit ausgeprägt ist, hängt zum einen von der genauen chemischen Struktur des DOPO-Derivats ab und zum anderen von den Wechselwirkungen dieser Verbindung mit dem Polymer und weiteren Additiven während der thermischen Zersetzung im Brandfall.^[103, 141]

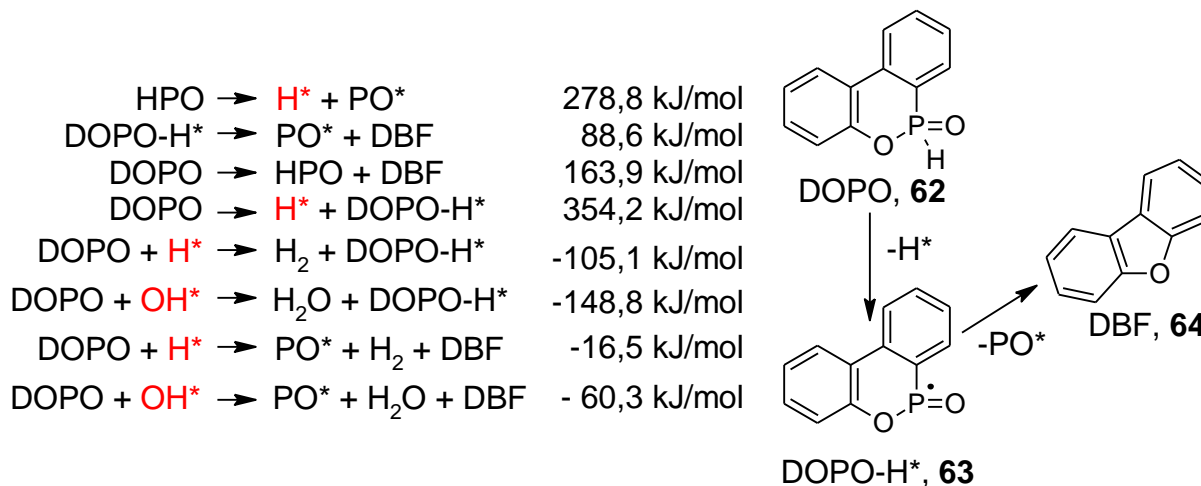


Abb. 27: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von flammhemmenden Spezies aus DOPO (**62**) in der Gasphase und die berechneten Reaktionsenergien (DFT).^[39]

In Abb. 28 sind beispielhaft weitere Molekülstrukturen von FSM auf Basis von DOPO (**62**) gezeigt. DOPO-4-Penta^[142] (**68**) und DOPP^[102] (**69**) sind Beispiele für unreaktive FSM mit sternförmiger Molekül- Grundstruktur und relativ hoher Molmasse. Sie basieren neben DOPO (**62**) auf

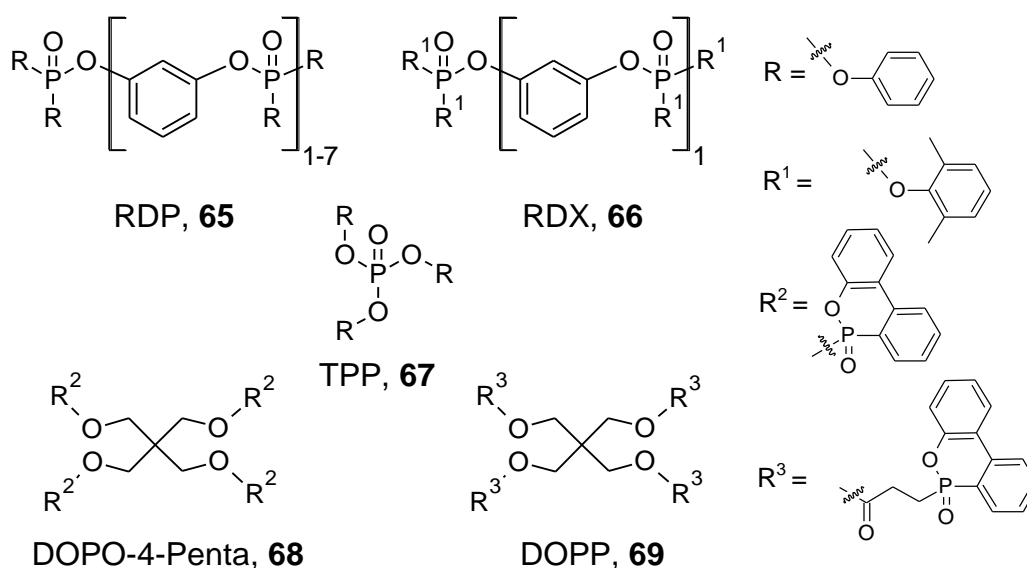


Abb. 28: Nicht reaktive FSM RDP (**65**), RDX (**66**) und TPP (**67**) (Phosphate), DOPO-4-Penta (**68**) (Phosphonat) und DOPP (**69**) (Phosphinate).

Polyalkoholen und Polyacrylaten, wobei ersteres auf Pentaerythritol (**70**) und letzteres auf dem Tetraacrylat von Pentaerythritol (**71**) basiert. Derivate mit stickstoffhaltigen Teilstrukturen werden in Abschnitt 3.3.5 detaillierter besprochen. Generell wurde festgestellt, dass diese Verbindungen mit sternförmiger Molekülstruktur einen geringeren negativen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur von Epoxidharzen ausüben. Dies wurde außerdem für Verbindungen mit stabförmiger Molekülstruktur gefunden, welche Döring *et al.* auf Basis von DOPO (**62**) und seinen Derivaten entwickelt haben.[143]

In Abb. 28 sind ebenfalls eher festphasenaktive FSM gezeigt, das Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP (**65**)) und Resorcinol-bis(dixylenylphosphat) (RDX (**66**)). Bedingt durch ihre lineare Resorcinolbrücke haben die Moleküle von RDX (**66**) und insbesondere von RDP (**65**) stabförmige Strukturen, wodurch sie ebenfalls einen geringeren negativen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur als kompakte kugelige Phosphate wie Triphenylphosphat (TPP (**67**)) ausüben. Dieses zeigt eine Weichmacherwirkung und senkt somit die T_g . [129, 144] Die Flammenschutzwirkung dieser Phosphate erfolgt in der Festphase durch Bildung von Polyphosphorsäure,[20, 109] welche die Polymermatrix dehydratisiert (Abb. 29). Es kommt zur Carbonifizierung, was die Menge an Char erhöht.[132]



Abb. 29: Allgemeiner Wirkungsmechanismus der aus Phosphaten oder organischen Phosphatesteren gebildeten Polyphosphorsäure (**52**): Dehydratisierung und Carbonifizierung der Polymermatrix $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_m$ im Brandfall.[132]

Aufgrund ihrer Hydroxylgruppen tragenden Matrix (bei aminischer Härtung) sind EP-Harze für die Dehydratisierung zugänglich, d. h. das EP-Harz ist bei diesem Prozess der Kohlenstofflieferant (Charing-agent).

Einen geringeren negativen Einfluss auf die T_g haben auch oligomere und polymere Phosphor-

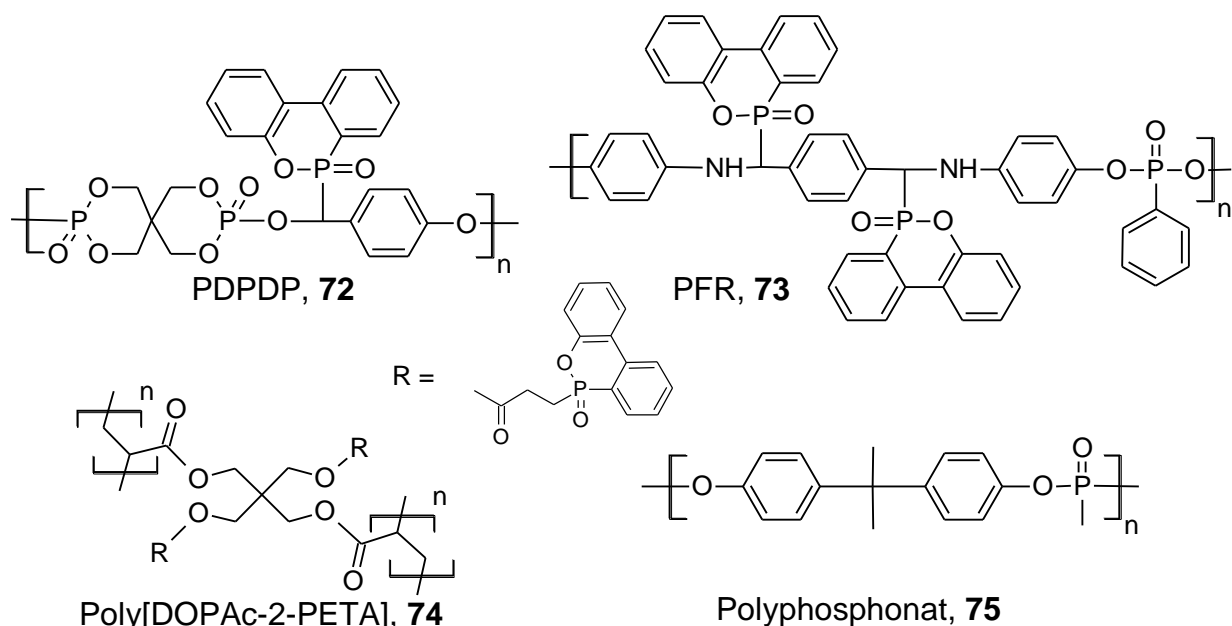


Abb. 30: Ausgewählte oligomere oder polymere phosphorhaltige FSM. PDPDP (**72**) [145], Poly[DOPAc-2-PETA] (**74**) [142, 146], PFR (**73**) [147] und ein Polyphosphonat (**75**).[148]

verbindungen, von denen in den letzten Jahren Substanzen mit unterschiedlichen Grundstrukturen dargestellt worden sind.[111, 145, 149-151]

In Abb. 30 sind die Strukturen einiger phosphorhaltiger Oligomere und Polymere dargestellt. Bei PDPDP[145] (**72**) handelt es sich um ein Oligomer mit einer Phosphatgrundstruktur und DOPO-Substituenten als Seitengruppen, bei PFR[147] (**73**) um ein stickstoffhaltiges Oligomer, welches DOPO- und Phosphonatgruppen beinhaltet und bei Poly[DOPAc-2-PETA][142, 146] (**74**) um ein duroplastisches, DOPO-Substituenten enthaltendes Polymer. Das Phosphonat (**75**) ist ein Beispiel für strukturell ähnliche, teilweise auch reaktive Homo-, Copolymere und Oligomere auf Basis der Methylphosphonsäure.

3.3.3.1. Reaktive Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis

Aktuell sind besonders reaktive FSM, die in das Epoxidharznetzwerk reaktiv eingebunden werden, von großem Interesse,[152-154] es kommt durch die kovalente Anbindung nicht zur Migration aus dem Polymer.[155] Falls das reaktive FSM zwei oder mehrere reaktiven Gruppen pro Molekül trägt, werden die mechanischen Parameter des ausgehärteten Epoxidharzsystems weniger negativ beeinflusst, als dies bei Verwendung von additiven FSM der Fall ist.[156]

In Abb. 31 sind die Molekülstrukturen verschiedener reaktiver monofunktioneller Phosphorverbindungen dargestellt. Wie bereits in Abb. 25 dargestellt worden ist, ändert sich der hauptsächlich wirksame Flammenschutzmechanismus mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Umgebung des Phosphors von einem Gasphasenmechanismus (Radikalmechanismus) zu einer Festphasenwirkung (Charing).

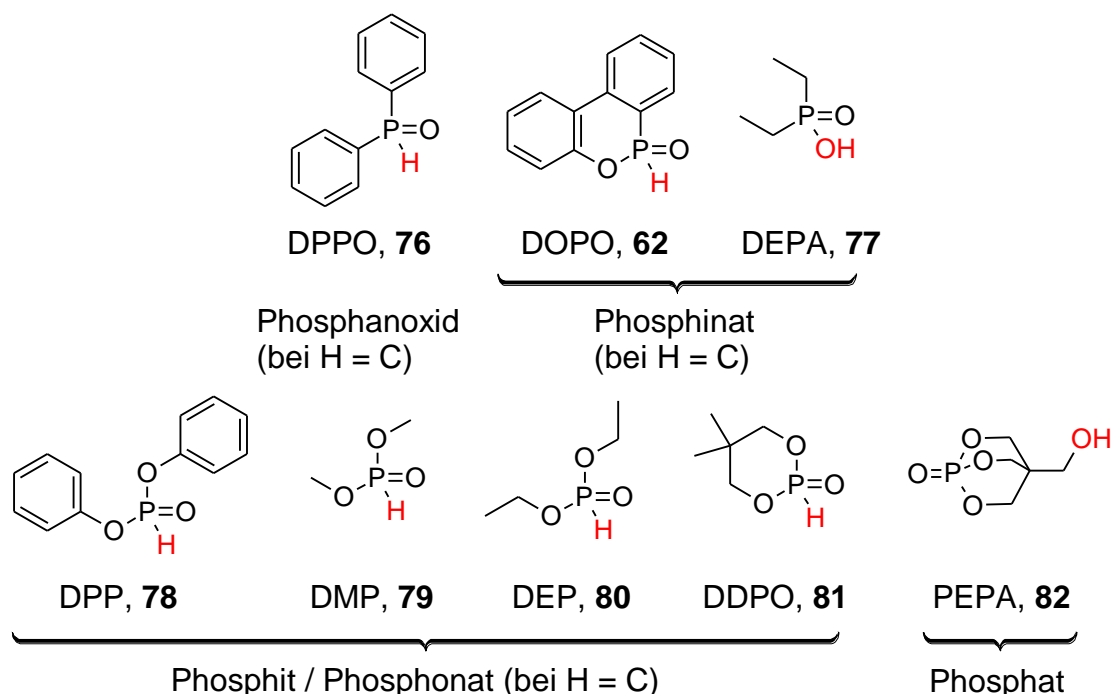


Abb. 31: Verschiedene monofunktionelle reaktive flammhemmende Grundbausteine aus der Gruppe der Phosphanoxide (DPPO (**76**)), Phosphinate (DOPO (**62**), DEPA (**77**)), Phosphonate (DPP (**78**), DMP (**79**), DEP (**80**) und DDPO (**81**)) und Phosphat (PEPA (**82**)). Mit steigender Oxidationszahl ändert sich die flammhemmende Wirkung. Von links nach rechts und von oben nach unten nimmt ihre Festphasenwirkung (Charing) zu und ihre Gasphasenwirkung (Radikalmechanismus) ab.

Der bekannteste gasphasenaktive Vertreter stellt das bereits erwähnte DOPO (**62**) dar, das ein Feststoff mit einem Phosphorgehalt von 14,3% ist. Im Gegensatz zu DOPO (**62**) ist Diethylphosphinsäure (DEPA (**77**)) hingegen flüssig. Bei DPP (**78**), DMP (**79**), DEP (**80**) und DDPO (**81**) handelt es sich um sogenannte Phosphite, bei PEPA (**82**) um ein Phosphat. In einem sogenannten Präformulierungsschritt können diese Verbindungen zunächst an Epoxidharze vor der Härtung addiert werden, wobei die Additionsprodukte (**83**) entstehen, was für DOPO (**62**) und DEP (**80**) in Abb. 32 dargestellt ist. In verschiedenen Arbeiten wurde DOPO (**62**) z.B. an DGEBA (**5**), [154, 157, 158]

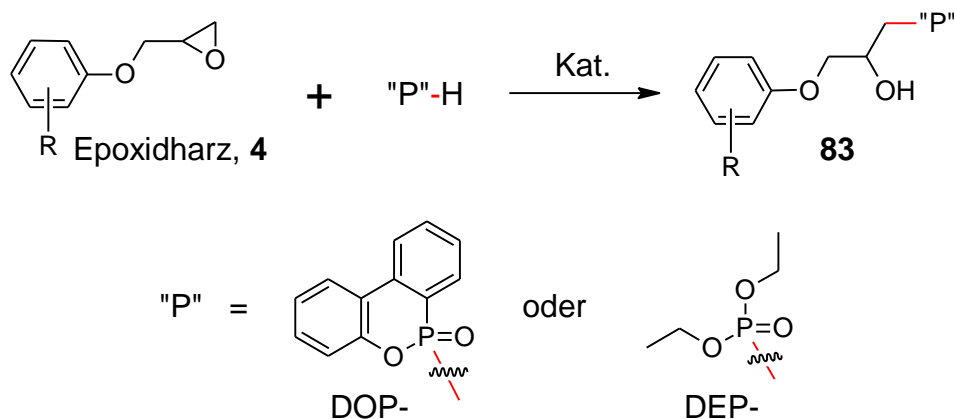


Abb. 32: Addition von DOPO (**62**) bzw. DEP (**80**) mit den Oxirangruppen eines mehrfunktionellen Epoxidharzes (DGEBA (**5**) oder Phenolnovolak-Epoxidharz (**6**)). [154, 155, 157-160]

an ein Phenolnovolak-Epoxidharz (**6**) [155] oder ein Kresolnovolak-Epoxidharz (**7**) addiert. [156] Neben DOPO (**62**) lassen sich in analoger Weise weitere der in Abb. 31 aufgeführten Verbindungen mit P-H-Gruppen, wie z.B. Phosphite, an Epoxidharze addieren, [20] wodurch es zu einer deutlichen Erhöhung der Charbildung im Brandfall kommt. [159, 160] Bei der Addition der Phosphite an Epoxidharze kommen Katalysatoren, z.B. Triphenylphosphin (Ph_3P), zum Einsatz. Diese Reaktion erfolgt unter Öffnung des Oxiranringes, wobei eine P-C-Bindung geknüpft wird. [155, 157, 158] Die Problematik der Monofunktionalität von Substanzen wie z.B. DOPO (**62**) kann umgangen werden, indem diese an geeignete ungesättigte Verbindungen addiert werden, sodass die hierbei entstehenden Moleküle mehrere funktionelle Gruppen aufweisen. [156, 161-165] Ein Beispiel hierfür ist das DOPO-HQ, dessen Molekülstruktur in Abb. 33 dargestellt ist. [20]

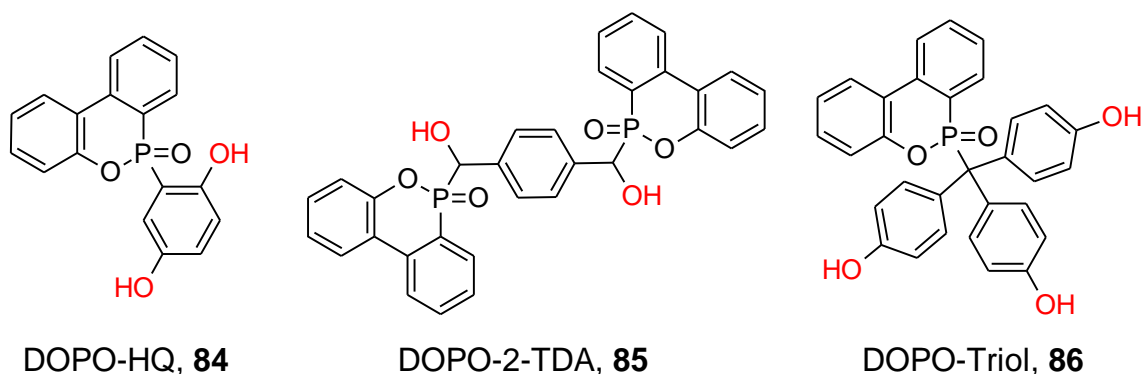


Abb. 33: Verschiedene multifunktionelle reaktive FSM, die aus monofunktionellen Grundbausteinen (hier DOPO (**62**)) synthetisiert worden sind. [156, 161-165]

DOPO-HQ ist ein DOPO (**62**) tragendes Hydrochinon, das durch eine Phospha-Michael-Addition von DOPO (**62**) an 1,4-Benzochinon entsteht und ein reaktives FSM für Epoxidharze darstellt. Aufgrund seiner Bifunktionalität führt die Addition dieses FSM an Epoxidharze zu einer Verbrückung und somit zu keiner wesentlichen Verringerung der Netzwerkichte, weswegen es kaum einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat. DOPO-HQ (**84**) wird hauptsächlich für PWBs verwendet.[166] Ein weiteres difunktionelles DOPO-Derivat stellt DOPO-2-TDA (**85**) da, welches das Additionsprodukt von DOPO (**62**) an Terephthalaldehyd darstellt. Seine Eigenschaften als reaktives FSM wurden von Seibold *et al.* in verschiedenen EP-Systemen untersucht.[161] Auch trifunktionelle DOPO-Derivate wie DOPO-Triol (**86**) wurden von Cai *et al.* entwickelt.[167] Neben DOPO (**62**) wurden auch andere monofunktionelle Phosphorverbindungen zu multifunktionellen FSM umgesetzt, von denen einige in Abb. 31 aufgeführt sind.[161, 168]

Zudem wurden multifunktionelle stickstoffhaltige Phosphorverbindungen mit der Kabachnik-Fields-Reaktion erzeugt, welche über eine Imin-Zwischenstufe verläuft.[169-173]

Es gibt noch weitere in der Literatur beschriebene Möglichkeiten, phosphorhaltige FSM an die Harzmatrix anzubinden. Zum einen wurden neue phosphorhaltige Epoxidharze,[174-177] Diamine[126, 153, 175, 176, 178-184] oder auch Triamine[185] entwickelt, wodurch das Harz oder der Härter bereits den Flammschutz intrinsisch enthält. Zum anderen wurden die Hydroxylgruppen phenolischer Härter (Novolake) mit phosphorhaltigen Gruppen substituiert.[186] Dabei wurde u.a. DOPO-Cl im stöchiometrischen Unterschuss eingesetzt, so dass nicht umgesetzte OH-Gruppen verblieben und ein DOPO-funktionalisierter phenolischer Härter erhalten wurde. Des Weiteren wurden neue phosphorfunktionalisierte Novolake hergestellt, von denen einige in Abb. 34 aufgeführt

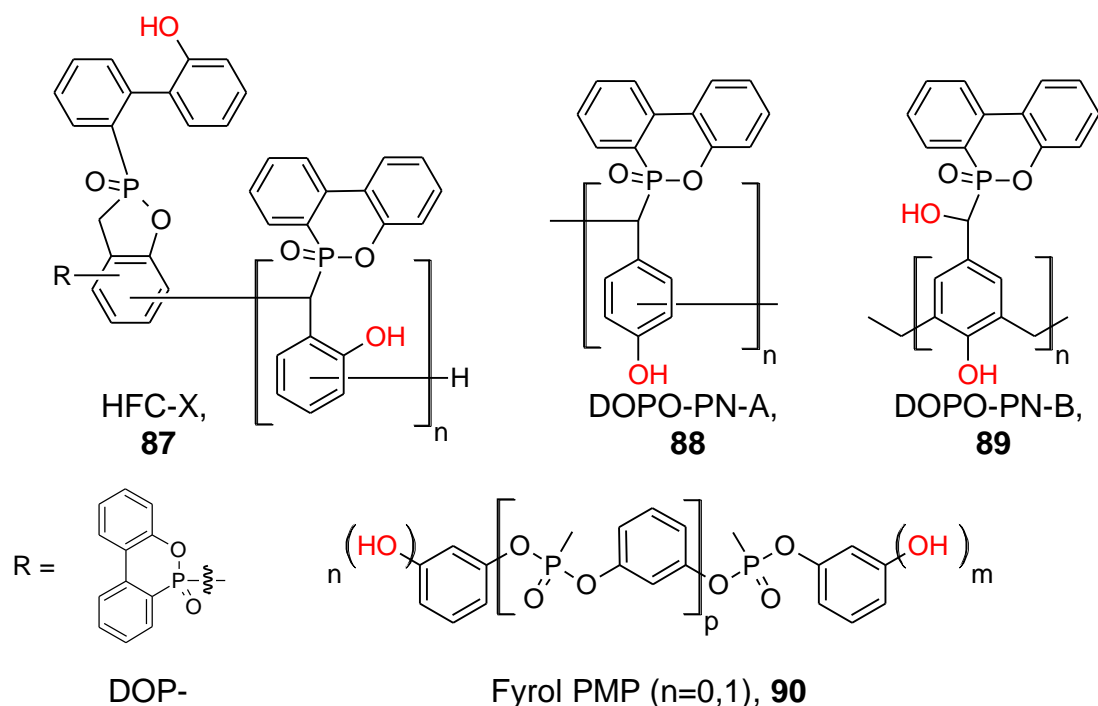


Abb. 34: Oligomere phosphorhaltige FSM. HFC-X[187] (**87**), DOPO-PN-A[188] (**88**), DOPO-PN-B[189] und Fyrol PMP[190] (**90**).

sind. HFC-X (**87**) ist besonders für E&E-Anwendungen geeignet. Fyrol PMP (**90**) ist ein reaktives multifunktionelles FSM für Epoxidharze. HFC-X[187] (**87**) ist eine oligomere Substanz, die auf Salicylaldehyd (**140**) und DOPO (**62**) basiert. Es weist eine gute thermische Stabilität auf und ist in Epoxidharzsystemen für PWB ein äußerst effektives FSM. Das von Liu entwickelte DOPO-PN-A[188] (**88**) basiert hingegen auf 4-Hydroxybenzaldehyd und DOPO (**62**). Im Gegensatz zu DOPO-

PN-B[189] (**89**), haben die beiden zuvor genannten FSM den Vorteil, dass bei ihrer Synthese kein Formaldehyd verwendet wird. Aber auch das in Abb. 33 dargestellte DOPO-2-TDA (**85**) wurde von Liu *et al.* mit Phenol zu einem Novolak umgesetzt.[191] Bei Fyrol PMP (**90**) handelt es sich um ein oligomeres Phosphonat[190] (**90**). Es weist in DGEBA (**5**), welches unter Verwendung des Initiators 2-Methylimidazol homopolimerisiert wird, einen besonderen Härtungsmechanismus auf, wobei seine Phosphonatgruppen an der Härtung beteiligt sind. Zudem ist seine hohe thermische Stabilität vorteilhaft.[192]

3.3.3.2. Nachvernetzungsreaktionen von Phosphiten und Phosphonaten mit der Epoxidharzmatrix

Viele phosphorhaltige additive FSM wirken sich aufgrund ihrer Weichmacherwirkung nachteilig auf die Glasübergangstemperatur (T_g) von Epoxidharzen aus. Wie bereits erwähnt wurde, kann dieser Effekt durch die Erhöhung der molaren Masse (polymere Additive) oder durch stab- oder sternförmige Strukturen verringert werden.[111, 129, 144]

Im Jahr 2006 wurde von Calzia *et al.*[193] bei der Zugabe des Phosphonates DMMP (**91**) zu einem Epoxidharzsystem eine T_g -Erhöhung festgestellt. Die Autoren dieser Arbeit argumentieren, dass diese Erhöhung davon herrührt, dass DMMP (**91**), Abb. 35, das freie Volumen im Epoxidharz ausfüllt und damit die Kettenbeweglichkeit einschränkt. Zusätzlich sollen Wasserstoffbrücken zwischen der polaren P=O-Gruppe und den OH-Gruppen aus dem gebildeten Epoxidharznetzwerk diesen Effekt verstärken.[193] Kins *et al.* haben bei einem ebenfalls mit aliphatischen Aminen gehärteten

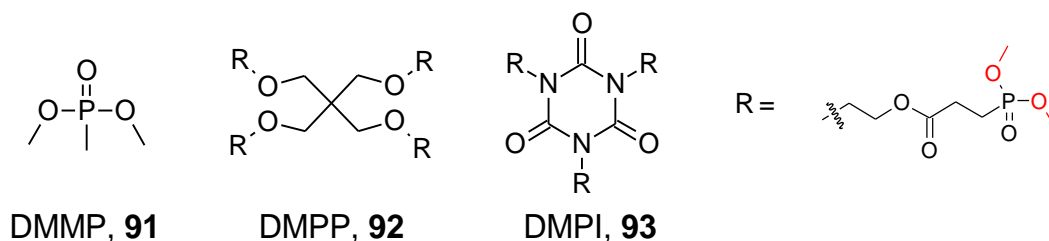


Abb. 35: Phosphonate, welche durch tempnern nach der Härtung die T_g von Epoxidharzsystemen weiter erhöhen können.

Epoxidharzsystem nach DMMP-Zugabe und nach einer Härtung von 16 Stunden bei 110°C eine T_g -Erhöhung festgestellt. Hierbei wurde auf ionische Wechselwirkung zwischen dem DMMP (**91**) und den bei der Härtung gebildeten tertiären Aminogruppen geschlossen.[194]

Neben diesen Arbeiten wurde in der Gruppe Döring ebenfalls eine T_g -Erhöhung bei Verwendung von Phosphiten in aminisch gehärteten Epoxidharzsystemen festgestellt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Ursache hierfür Umesterungsreaktionen von P-O-R-Gruppen mit den OH-Gruppen des Epoxidharznetzwerkes ist.[22] Dieser Effekt wurde beobachtet, wenn die Epoxidharzproben bei Temperaturen $\geq 200^\circ\text{C}$ eine Stunde nachgetempert wurden. Beispiele für solche Verbindungen, welche diesen Effekt hervorrufen, also als Nachvernetzungsmodifizier wirken, sind die in Abb. 31 aufgeführten Phosphite, vor allem DMP (**79**), DEP (**80**) und DDPO (**81**). Dies trifft aber auch auf die Phosphonate DMPP (**92**) und DMPI (**93**) zu, deren Strukturen in Abb. 35 dargestellt sind. Bei ihnen handelt es sich um Michael-Additionssprodukte von multifunktionellen Acrylaten mit DMP (**79**). Die beiden Estergruppen der Phosphonate können wie in Abb. 36 dargestellt ist, bei erhöhter Temperatur mit den OH-Gruppen der Harzmatrix (**20**) durch Umesterung reagieren. Hierbei wird Methanol freigesetzt. Bei Verwendung von DEP (**80**) kommt es entsprechend zur Freisetzung von Ethanol. Durch die Reaktion mit der Harzmatrix entstehen neue Verknüpfungspunkte (**94**) zwischen den

einzelnen Einheiten. Die Vernetzungsdichte nimmt zu, die T_g und der Modulus steigen.[22, 144, 195, 196] So hat Krämer bei RTM 6 unter Zugabe von DMPI (**93**) und einem Temperungsschritt bei 215°C eine T_g -Erhöhung um 20°C festgestellt.[197]

Dieser postulierte Nachvernetzungsmechanismus wurde durch spektroskopische Methoden wie NMR, FT-IR und MS bestätigt. Es wurde zudem festgestellt, dass dieser Effekt bei verschiedenen Epoxidharzsystemen auftritt und es für jedes System eine bestimmte Konzentration an

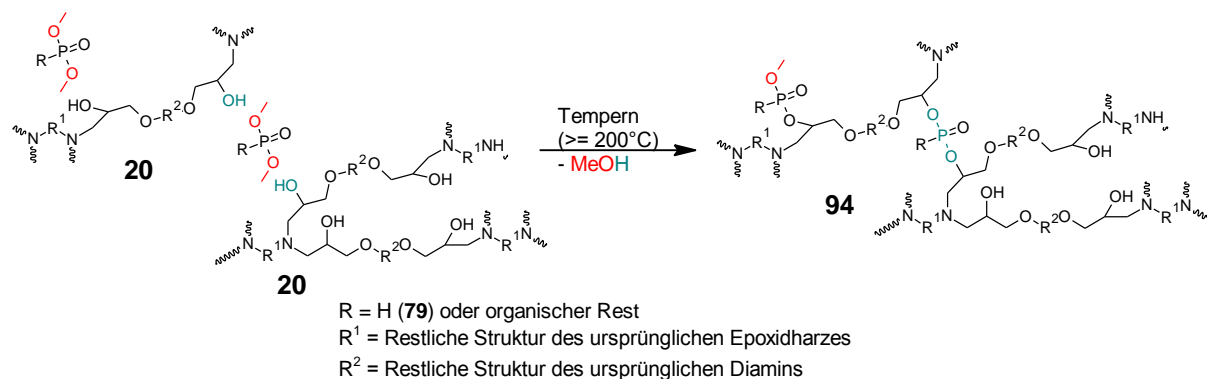


Abb. 36: Schematische Darstellung der Nachvernetzung zwischen Polymerrückgrat (**20**) und Phosphit (**79**) / Phosphonat durch nachträgliches Tempern.[22, 144, 195, 196]

Nachvernetzungsmodifizier gibt, welche zu einer optimalen T_g -Erhöhung führt.[22, 198] Die Möglichkeit, dass Phosphonate sich an Härtingsreaktionen beteiligen können, ist bereits literaturbekannt: Wu *et al.* haben festgestellt, dass Fyrol PMP (**90**) mit seinen Phosphonat-Einheiten an der Aushärtung von DGEBA (**5**) beteiligt ist, wobei initial ebenfalls eine Umesterung erfolgt (bei Zugabe von 2-Methylimidazol als Katalysator). Hierbei stellt das Phosphonat eine Härterkomponente da.[192]

3.3.4. Stickstoffhaltige Flammenschutzmittel

Stickstoffhaltige Verbindungen mit Triazin-Grundstruktur wie Melamin (**53**) wirken auf verschiedene Weise flammhemmend. Im Fall von Melamin (**53**) gelangt im Brandfall ein Teil der Verbindung durch Verdampfen in die Gasphase, wofür bereits Energie benötigt wird. Die Zersetzung in der Gasphase, oder auch Festphase, läuft deutlich stärker endotherm ab (Abb. 37, Pfad a) und c)).[199] Hierbei werden Stickstoffspezies freigesetzt, die in der Gasphase verdünnend wirken und zusätzlich als Treibmittel die Intumescenz befördern. In der Festphase spaltet Melamin (**61**) sukzessive Ammoniak ab, wobei sich inerte Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen wie Melam (**95**), Melem (**96**) und Melon (**97**) bilden (Abb. 37, Pfad b). Auf den Einsatz von Melamin (**53**) für intumeszente Systeme wurde bereits in Kapitel 3.3.3 ab S. 24 eingegangen.

Da der pH-Wert von Melamin (**53**) in Wasser bei 8.1 liegt, und es somit eine schwache Base ist, kann es Salze mit organischen oder anorganischen Säuren bilden.[200] Beispiele hierfür sind das im nächsten Kapitel aufgeführte Melaminpolyphosphat (MPP (**101**)) und das Melamincyanurat (MC). Zudem gibt es viele phosphorhaltige FSM, welche ebenfalls stickstoffhaltige Strukturelemente enthalten. Auf diese Verbindungen wird im nächsten Kapitel detaillierter eingegangen.

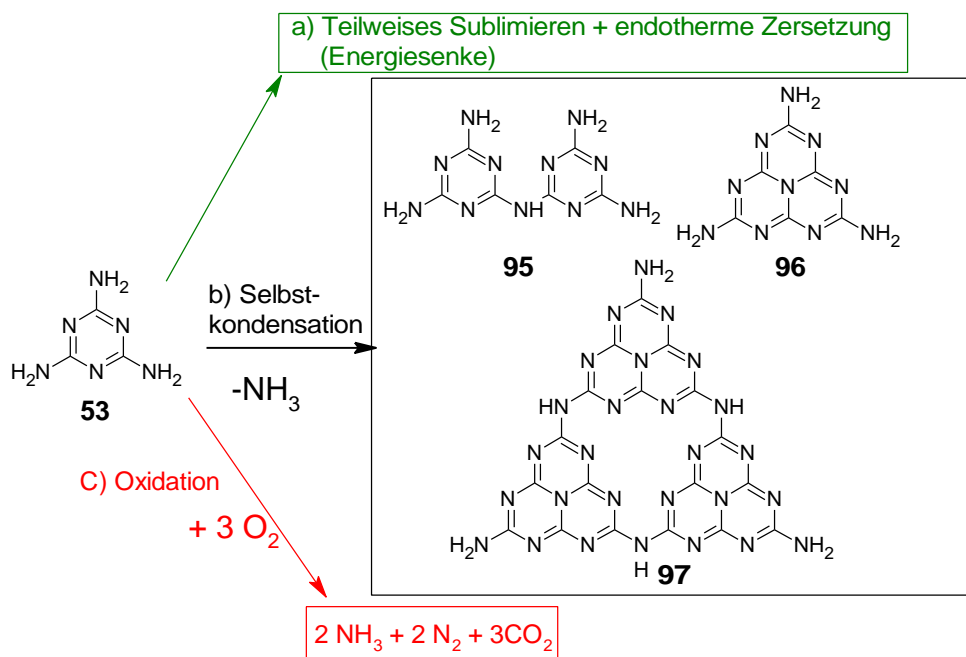


Abb. 37: Mögliche ablaufende Prozesse im Brandfall bei Einsatz von Melamin (53) / MPP (101). a) Wirkung als Energiesenke durch Verdampfung und Zersetzung, b) Selbstkondensation zu Melam (95), Melem (96) und Melon (97) c) Oxidation.[199, 201, 202]

3.3.5. Synergistische Flammenschutzsysteme

Unter synergistischen Flammenschutzsystemen versteht man Mischungen von zwei oder mehreren Substanzen, deren gemeinsame Flammenschutzwirkung größer ist als die Summe der Flammenschutzwirkungen der einzelnen Stoffe bei gleicher Menge. Bei synergistischen Systemen verringert die Zugabe eines zweiten oder mehrerer Stoffe zu einem FSM die benötigte Menge des ersten FSM, unter Beibehaltung oder Verbesserung seines brandhemmenden Verhaltens.

Synergistische Effekte sind bereits für halogenhaltige FSM bekannt, welche oft zusammen mit Synergisten wie Diantimontrioxid (Sb₂O₃), Zinkborat (2ZnO*B₂O₃*3,5H₂O) oder Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

Bei Einsatz von Diantimontrioxid mit bromhaltigen FSM wird u.a. intermediär das flüchtige SbBr₃ gebildet, welches in die Gasphase übergeht und in den Brandzyklus eingreift. Die Verfügbarkeit der wirksamen Br-Radikale wird somit erhöht, die erforderliche Konzentration an bromhaltigen FSM kann so verringert werden, siehe Abb. 38.[107, 203, 204]

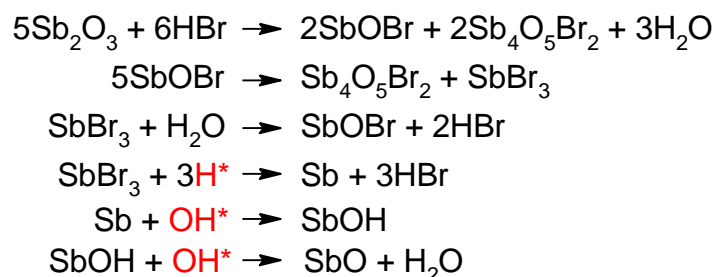


Abb. 39: Synergistische Wirkung zwischen Antimonverbindungen und halogenhaltigen FSM in der Gasphase. HBr stammt aus der Zersetzung des bromierten FSM.[107, 203, 204]

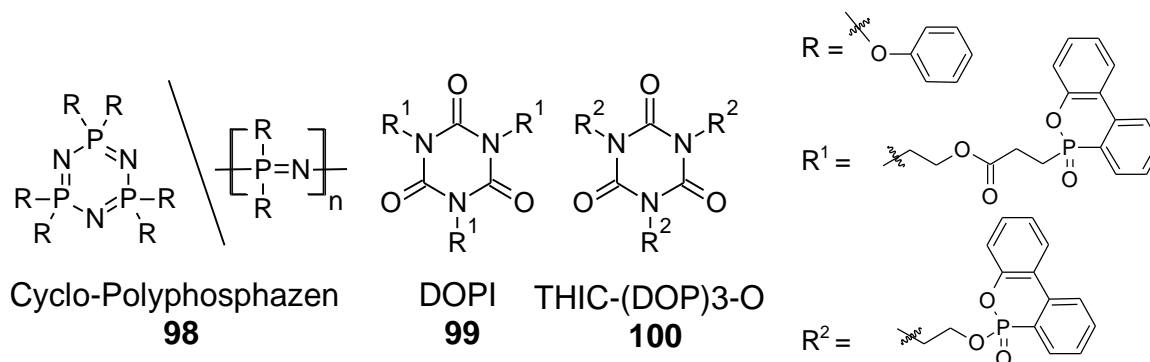


Abb. 40: Phosphorhaltige Flammenschutzmittel, mit Stickstoff in ihrem Ringsystem.

Aufgrund des Bedarfes an halogenfreien alternativen Flammenschutzmitteln, rückt die Erforschung und Entwicklung von neue FSM auf Phosphorbasis immer mehr in den wissenschaftlichen Fokus. In Abb. 40 sind die Strukturen verschiedener solcher phosphorhaltiger FSM dargestellt, welche zudem stickstoffhaltige Strukturelemente enthalten, die zusätzliche flammhemmende Wirkung hervorrufen.

Bei dem Cyclo- und Polyphosphazenen (**98**) sind die Substituenten R jeweils Phenoxygruppen.[131] Es wurden auch DOPO-substituierte Phosphazene entwickelt[205] sowie solche, welche Oxirangruppen tragen und somit als Epoxidharzkomponente reagieren können.[206, 207] DOPI[101] (**99**) und THIC-(DOP)3-O[129] (**100**) sind weitere FSM, die ebenfalls neben phosphorhaltigen Einheiten (DOPO (**62**)) Stickstofffunktionalitäten enthalten. Ihre Flammenschutzwirkung in Epoxidharzen wurde detailliert untersucht.[100-102, 129, 144]

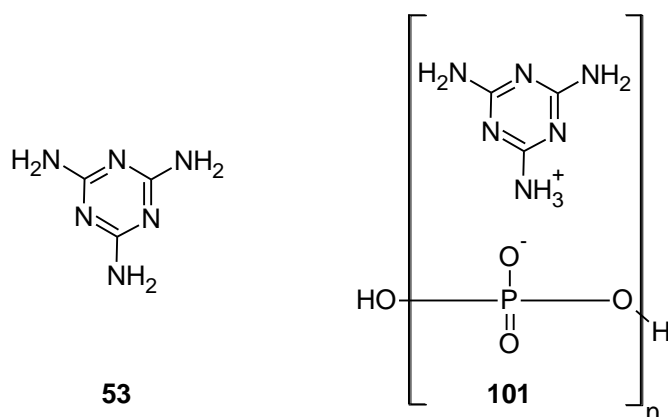


Abb. 41: Melamin (**53**), links) und Melaminpolyphosphat (MPP (**101**), rechts).

Bedeutend ist das Melaminpolyphosphat (MPP (**101**)): das Melaminsalz der Polyphosphorsäure (Abb. 41). Bei Polyphosphaten ($P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$) handelt es sich um Salze der polykondensierten Phosphorsäuren mit $n = 3 - 5.000$. [208] Es wird nicht nur als FSM verwendet, beispielsweise in Kombination mit Aluminiumphosphinaten, sondern gehören auch zu den vielseitigsten halogenfreien FSM, welche die Vorteile von Phosphor und Stickstoff enthaltenden FSM kombinieren. [124, 209] Im Brandfall zerfällt MPP (**101**) zunächst in Melamin (**53**) und Polyphosphorsäure. Melamin (**53**) wirkt im Brandfall wie bereits in Abb. 37, S. 33, dargestellt ist und Polyphosphorsäure (**52**) führt zur Dehydratisierung und damit zur Carbonisierung der Polymermatrix, also zur Charbildung. [199, 209, 210]

Allein wie auch als synergistische Komponente in FSM-Mischungen wurde MPP (**101**) erfolgreich in Epoxidharzsystemen,[37, 123, 124, 211] aber auch in Thermoplasten, als FSM getestet.[138, 210, 212-217] Hierbei ist der starke Synergismus mit gasphasenaktiven Organophosphorverbindungen besonders erwähnenswert, welcher von Döring *et al.* mittels UL-94-Untersuchungen in zwei Epoxidharzsystemen für FR-4-Lamine nachgewiesen worden ist.[37]

Es wurden beispielsweise Böhmit und MPP (**101**) als Synergisten in den Epoxidharzen D.E.N. 438 (**116**) und DGEBA (**5**), die jeweils mit DICY/ Fenuron gehärtet wurden, mittels UL-94 V-Test (siehe Kapitel 3.7 ab S. 44) untersucht, wodurch die notwendige Menge an phosphorhaltigen FSM reduziert werden konnte. Durch die Reduzierung ihrer Menge fällt ein möglicher negativer Effekt auf die T_g , bedingt durch die phosphorhaltigen FSM, deutlich geringer aus. Zudem ist es in dieser Kombination nicht notwendig mehr als 30% Böhmit einzusetzen, wogegen sonst etwa 60% des Metallhydroxids für eine V-0-Klassifizierung notwendig sind. Es wurden unterschiedliche phosphororganische Verbindungen wie DOPO (**62**) oder DOPO-HQ (**84**) in Kombination mit MPP (**101**) bzw. Böhmit getestet. Außerdem wurden der Synergismus zwischen Phosphor enthaltenden Melaminium- und Guanidinium-Salzen mit MPP (**101**) sowie Böhmit untersucht.[37]

Im Epoxidharzsystem DGEBA / IPDA ist der synergistische Effekt zusätzlich mittels Cone-Kalorimetrie nachgewiesen und quantifiziert worden, wobei in diesem System als Synergist zu MPP (**101**) und Böhmit nur Melaminpolyzinkphosphat (MPZnP) untersucht worden ist. Die Konzentration an FSM bzw. synergistischer Mischung wurde hierbei konstant bei 20% gehalten, unabhängig von der für UL-94 V-0 benötigten Menge. Hierbei haben synergistische Mischungen erneut eine bessere Wirksamkeit gezeigt.[123, 124, 211]

Somit können Synergisten die Wirkungsweise von vergleichsweise teureren FSM deutlich erhöhen, wodurch deren Menge bei gleicher oder besserer FlammSchutzeffizienz verringert werden kann.

3.4. Synthese phosphororganischer Flammenschutzmittel

Phosphor wurde 1669 in Hamburg durch den Alchemisten Henning Brand entdeckt.[218, 219] Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff kommt er in der Natur nicht rein, sondern nur in Derivaten der Phosphorsäure, beispielsweise in Phosphaten, vor. Mit 0,1% Massenanteil am Erdmantel ist er das dreizehnhäufigste Element. Die beiden wichtigsten Phosphat-Mineralien sind die Calciumphosphat Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ und Phosphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Phosphorsäureester übernehmen zudem wichtige Funktionen im lebenden Organismus. Sie sind beispielsweise in Blut, Milch, Muskelfasern und Nerven, aber auch in Knochen und Zähnen, als $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ vertreten.[220] Verschiedene Organophosphorverbindungen haben nicht nur eine große Bedeutung als FSM sondern auch als Schädlingsbekämpfungsmittel, als Flotationshilfsmittel, als Antioxidantien, Stabilisatoren, Schmieröladditive sowie als Weichmacher.[221]

Nachfolgend werden einige der für diese Arbeit wichtigen Reaktionen zur Erzeugung von phosphororganischen Verbindungen vorgestellt. Die Phospha-Michael-Addition ist neben der Michaelis-Arbuzov-Reaktion[222, 223] und der Michaelis-Becker-Reaktion[223] eine der vielseitigsten Reaktionen, um P-C-Bindungen zu knüpfen. Im Gegensatz zu diesen wird hierbei ein Phosphor-Nukleophil nicht an ein Halogenalkan, sondern an ein Alken oder Alkin (**103**), welches mit Akzeptorsubstituenten aktiviert ist, addiert. Je nach Akzeptor kann beispielsweise ein Acrylat, ein ungesättigter Ester oder ein substituiertes Vinylketon vorliegen (**103**).[224] Verschiedene Akzeptoren, wie beispielsweise Carbonyl- oder Carboxylgruppen (**103**) und Nukleophile wie Phosphite (**102**), eröffnen eine Vielzahl von Reaktionspfaden und ermöglichen die Synthese unterschiedlich substituierter Produkte. In Abb. 42 ist beispielsweise die Phospha-Michael-Addition eines Phosphites (**102**) (Beispiele für mögliche Phosphite siehe Abb. 31) an ein Acrylat (**103**) dargestellt.

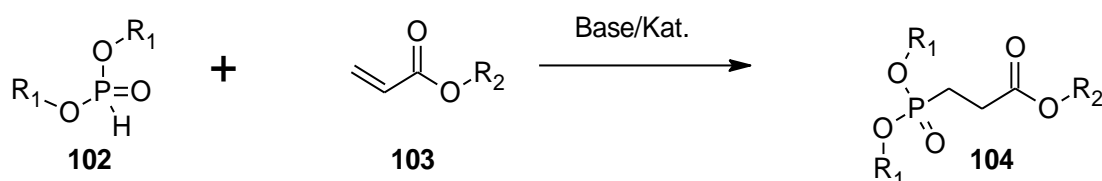


Abb. 42: Allgemeine Darstellung der Phospha-Michael-Addition eines Phosphites (**102**) an ein Acrylat (**103**). R_1, R_2 = Alkylgruppen.[224]

Die Pudovik-Reaktion ist eine weitere wichtige Methode zur Knüpfung von P-C-Bindungen. Sie kann als eine Michaelis-Becker-Variante der Abramov-Reaktion gesehen werden, die beide beispielsweise von Murphy *et al.* detaillierter beschrieben worden sind.[225] Generell lassen sich mit Hilfe der Pudovik-Reaktion aus Dialkylphosphiten (**102**) und Carbonylverbindungen (**105**) oder Iminen unter Katalyse mit Basen verschiedene α -Hydroxyphosphonate[226, 227] (**106**) und α -Aminophosphonate

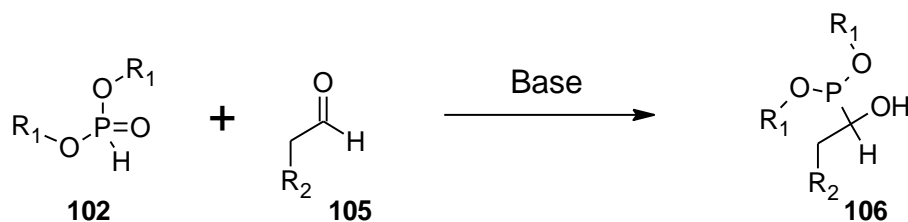


Abb. 43: Allgemeine Darstellung der Pudovik-Reaktion eines Phosphites (**102**) mit einem Aldehyd (**106**).[225]

generieren,[228] von denen einige biologische Aktivität zeigten und somit auch für den pharmazeutischen/biologischen Sektor von Interesse sind.[227] Man geht davon aus, dass im ersten Schritt das Phosphit (**102**) durch die Base deprotoniert und somit eine stärker nukleophile Spezies generiert wird.[229] Nachfolgend reagiert das deprotonierte Phosphit unter Addition an die Carbonylverbindung (**105**) bzw. das Imin (siehe Abb. 43). Teilweise tritt diese Reaktion auch bereits ohne Zusatz einer Base ein.[225]

Die Atherton-Todd-Reaktion (AT-Reaktion) wurde im Jahr 1945 von F. R. Atherton, H. T. Openshaw und A. R. Todd entwickelt. Ursprünglich wurde sie zur Synthese von Phosphoramidaten als Reaktion von Dialkylphosphiten (**102**) mit primären Aminen in der Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff als Oxidationsmittel genutzt.[230] Im Laufe der Zeit wurde die Reaktion immer weiter optimiert und ihr Anwendungsbereich wurde auf verschiedene Nukleophile wie aliphatische und aromatische Amine und Alkohole erweitert.[231] Aber auch die Azidierung, Cyanierung und Thiocyanierung von Phosphiten mittels Natriumsalzen NaX (X = N₃, CN or NCS) ist mit diesem Reaktionstyp realisierbar.[232] Andere Phosphor enthaltende Substanzen mit P-H-Bindung, wie beispielsweise DOPO (**62**), lassen sich ebenfalls umsetzen. Derzeit wird der in Abb. 44 aufgeführte Mechanismus als am wahrscheinlichsten angenommen, der im Folgenden erläutert wird: Zunächst wird das Phosphit (**102**)

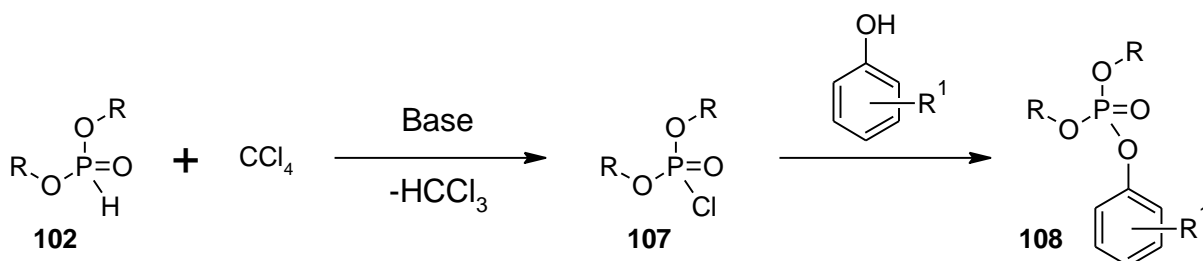


Abb. 44: Allgemeine Darstellung der Atherton-Todd-Reaktion.[231]

durch die Base deprotoniert, woraufhin es mit CCl₄ zu einem Chlorophosphat (**107**) reagiert. Dieses Intermediat reagiert *in situ* mit dem Nukleophil, in diesem Beispiel einem aromatischen Alkohol, unter nukleophiler Substitution zu dem gewünschten Produkt, hier einem Phosphat (**108**). Die anwesende Base fängt zudem das entstehende HCl, welches das Nebenprodukt der AT-Reaktion bildet, ab.

3.5. Analyse von ungehärteten und gehärteten EP-Formulierungen

Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten Epoxidharzformulierungen sowie deren Komponenten vor und nach dem Härtingsprozess zu untersuchen, welche im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden.

Liegt ein noch nicht ausgehärtetes 2K-System vor (Abschnitt 3.1.1, ab S. 5), so sind Harz und Härter noch nicht vermischt, was es ermöglicht die Standard-Analysemethoden für organische Moleküle anzuwenden. Die Einzelkomponenten können u. a. mittels verschiedener spektroskopischer, massenspektrometrischer oder thermoanalytischer Methoden charakterisiert werden. Sind dem Epoxidharz und dem Härter (z.B. ein Aminhärter) keine weiteren Additive hinzugefügt worden, so lässt sich, wie in Abschnitt 3.1.1 ab S. 7 erläutert worden ist, das sogenannte EEW und AHEW per Titration bestimmen. Somit kann das genaue Mischungsverhältnis beider einzelnen Komponenten ermittelt werden.

Ungehärtete Harzformulierungen lassen sich ebenfalls umfassend untersuchen. Insbesondere die Härtingsreaktion und die Kinetik des Systems können detaillierter bestimmt werden.

Mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC-Untersuchungen) wird die quantitative Energiemenge (die Enthalpie H) bestimmt, die während der Messung aufgenommen oder abgegeben wird. Neben der isothermen Durchführung der Messung kann sie auch dynamisch durchgeführt werden, durch das Aufheizen oder Abkühlen der Probe.

Zu den messbaren Prozessen zählt beispielsweise das Aushärten einer EP-Harzmischung, wobei Energie frei wird.[24]

Es lässt sich aber auch die Glasübergangstemperatur (T_g) eines ausgehärteten EP-Systems bestimmen, die ein wichtiger Anhaltspunkt für den Temperaturbereich ist, in dem das Harzsystem eingesetzt werden kann. Außerdem können mittels DSC die Reaktionskinetik, insbesondere der Beginn der Härtung, die freiwerdende Härtungswärme, der Härtungsgrad und das Ende der Härtung bestimmt werden. Das Wissen dieser Parameter ist essentiell, um mit EP-Systemen Verbundbauteile zu erzeugen. Die detaillierte Kenntnis des Härtungsverhaltens hilft, die Qualität des ausgehärteten Systems zu verbessern. Durch Anpassung der Temperatur oder Zeit kann der Härtezyklus optimiert werden, so dass ein unvollständiges Aushärten vermieden wird. Aber auch ein zu schnelles Härten ist problematisch, da es zu einem unvollständigen Befüllen der Form kommen kann oder durch die zu schnelle Freisetzung der Härtungswärme ein Brand ausgelöst werden kann. Trotz der vorliegenden Idealbedingungen bei den Messungen, welche nicht unbedingt exakt den realen Bedingungen entsprechen, ist die DSC-Untersuchung neben der Bestimmung des Viskositätsverhaltens, eine essentielle Methode zur Untersuchung der Härtungskinetik.[24, 156, 233-238]

In Abb. 45 sind DSC-Kurven beispielhaft an einem aus DGEBA (5) und dem Amin TETA (11) bestehendem EP-System dargestellt (siehe Abb. 7, S. 8). Die rote Kurve stellt die Messung der flüssigen, noch reaktiven EP-Formulierung dar. Bereits bei etwa 57°C (onset) findet ein deutlich exothermer Prozess statt (Härtungsreaktion). Die Kurve steigt an, durchschreitet bei etwa 99°C ein Maximum (Peak) und flacht danach wieder ab. Durch Integration der Peakfläche und Division durch die Probemasse ergibt sich die bei der Härtung freiwerdende Wärmemenge, die in diesem Fall etwa 294 J/g beträgt. Härtet man die EP-Formulierung in einem Ofen unter Anwendung eines angepassten Härtungsprofils aus, so lässt sich hiernach die T_g mittels DSC-Messungen bestimmen. Es empfiehlt sich, immer zwei Heizzyklen durchlaufen zu lassen. Bleibt in beiden Zyklen der ermittelte Wert konstant, so ist die EP-Probe durch den angewendeten Härtungszyklus vollständig ausgehärtet worden. Wird hingegen bei der zweiten Messung ein höherer Wert als bei der ersten ermittelt, so bedeutet dies, dass das EP-System nicht vollständig ausgehärtet worden ist. Die Ursache für das unvollständige Aushärten kann darin bestehen, dass eine zu geringe Härtungstemperatur und/oder

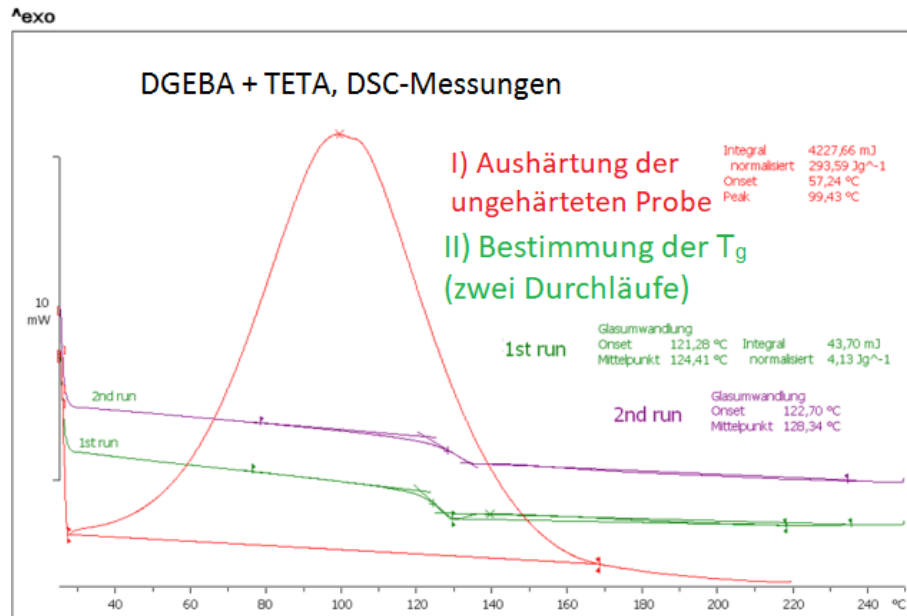


Abb. 45: DSC-Untersuchung einer ungehärteten (rot) und einer gehärteten Probe (grün, lila) des Systems DGEBA (5) und TETA (11).

zu kurze Härtingszeit angewendet wurde. Im Beispiel von Abb. 45 erhöht sich die T_g (Mittelpunkt) von etwa 124°C beim ersten auf etwa 128°C beim zweiten Durchlauf. Es findet also während der Messung der Abschluss der Härtung statt. Im ersten Durchlauf (grüne Kurve) ist eine geringe Enthalpie von etwa 4 J/g festzustellen. Dies bedeutet, dass das System zuvor einen Vernetzungsgrad von 99% im Vergleich zum vollständig gehärteten System (zweiter Durchlauf) hatte. Oft führen geringe Erhöhungen des Vernetzungsgrades zu einer deutlichen T_g-Erhöhung. Es ist aber zu beachten, dass die Restenthalpien von stark vernetzten EP-Systemen häufig nicht mehr gut per DSC-Messung ermittelt und ausgewertet werden können, da beispielsweise der Glasübergang und die Restenthalpie überlappen.[24]

Die dynamische mechanische Analyse (DMA) liefert Informationen über die mechanischen Eigenschaften einer Probe, welche einer sinusförmigen, oszillierenden Kraft in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur ausgesetzt wird. Das unter Einwirken dieser Kraft ermittelte Verhalten gibt Rückschlüsse, ob sich die Probe bei der aktuellen Messtemperatur elastisch, viskos oder viskoelastisch verhält. Für die vorliegende Arbeit werden als wichtigste Messwerte, wie in Abb. 46 an einem Beispiel gezeigt ist, aus dem komplexen Elastizitätsmodul E* (bei Normalspannung), das Speichermodul E', das Verlustmodul E'' und der Verlustfaktor tan(δ) erhalten, siehe Formel 3 - Formel 7.[239] σ_A stellt die Amplitude der Kraft (Normalspannung) dar, ε_A die Amplitude der resultierenden Verformung dar. Das Speichermodul E' ist proportional zur Steifigkeit eines viskoelastischen Materials. Bei mechanischer Belastung wird pro Zyklus Energie absorbiert und wieder abgegeben. Für eine einzelne, schnelle und niedrige Krafteinwirkung bei reversibler Verformung stimmt es in etwa mit dem Elastizitätsmodul E (E-Modul) überein.[239] Das Verlustmodul E'' ist proportional zur dissipierten Energie pro Zyklus und beschreibt beispielsweise die Energie, welche in Form von Wärme verloren geht. Der Verlustfaktor tan(δ) ist gemäß Formel 3 das Verhältnis zwischen Verlustmodul und Speichermodul.

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad \text{Formel 3}$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad \text{Formel 4}$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta \quad \text{Formel 5}$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta \quad \text{Formel 6}$$

$$\tan(\delta) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad \text{Formel 7}$$

Im Bereich der Glasübergangstemperatur ist eine abrupte Veränderung der Materialeigenschaften zu beobachten. Das Speichermodul fällt und das Verlustmodul steigt. Das Material geht von einem glasartigen Zustand (elastisches Verhalten) in einen gummiartigen Zustand über. Die Beweglichkeit der Polymersegmente erhöht sich. Durch diese Effekte lässt sich die Glasübergangstemperatur des Materials bestimmen, wofür verschiedene Methoden angewendet werden. Hierzu werden häufig das Maximum des Verlustmoduls (T_g (max. E'') oder das Maximum von $\tan(\delta)$ (T_g (max. $\tan\delta$), herangezogen.[239]

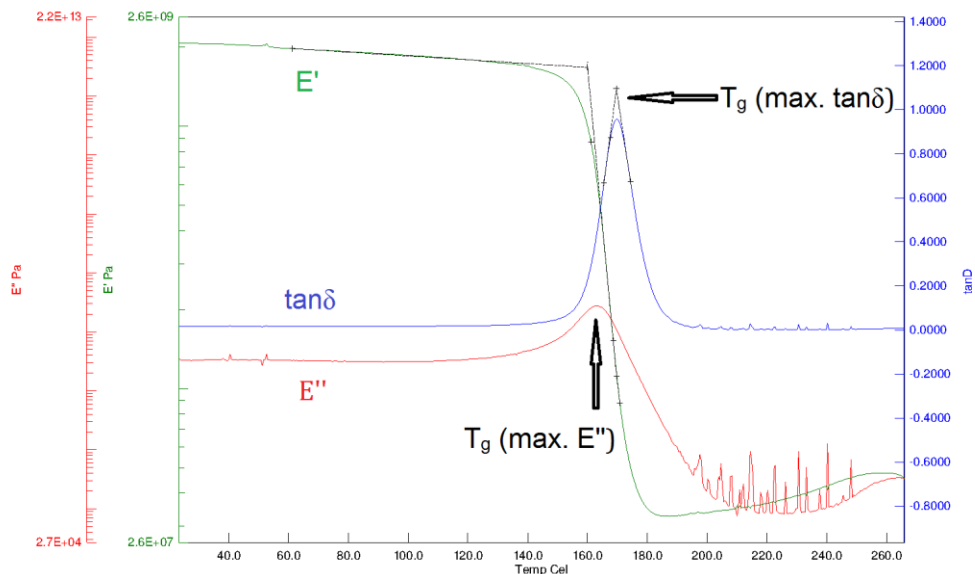


Abb. 46: DMA-Untersuchung einer gehärteten Epoxidharzprobe mit Speichermodul E' (grün), Verlustmodul E'' (rot) und Verlustfaktor $\tan\delta$. Neben der Ermittlung aus DSC-Messungen wurde in dieser Arbeit die T_g als T_g (max. $\tan\delta$) bestimmt.

Die Besonderheit an dieser Bestimmungsmethode für die T_g liegt darin, dass die Änderungen in den Messwerten besonders stark ausgeprägt sind und sie somit empfindlicher ist, als eine DSC-Messung.[240] Daher wurde diese Messmethode in dieser Arbeit häufig eingesetzt und die T_g (max. $\tan\delta$) bestimmt, insbesondere dann, wenn Werte für die Glasübergangstemperatur nur unzureichend mittels DSC zu ermitteln waren.

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) liefert Informationen zur thermischen Stabilität einer Probe. Sie ermöglicht es die thermische Stabilität von Verbindungen und Kunststoffen unter einer ausgewählten Atmosphäre und definierten Heizrate festzustellen.[241] Generell wird die Probe unter einer definierten Atmosphäre (N_2 oder Luft) erhitzt und die Änderung ihrer Masse in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (siehe grüne Kurve in Abb. 47).

Bei EP-Systemen kommt es ab einer bestimmten, von der Art der Probe abhängigen Temperatur, zum Zerfall ihrer Matrix. Es werden flüchtige Zersetzungsprodukte freigesetzt, wobei die Masse bis zum Erreichen einer weiteren Temperatur abnimmt, ab deren Überschreiten sie weitgehend konstant bleibt. Häufig wird zum Vergleich von thermischen Stabilitäten der Masseverlust von 2 oder 5 wt% ermittelt und die dazugehörige Temperatur angegeben (siehe Abb. 47).

Einen weiteren wichtigen Wert stellt die maximale Zerfallsrate (T_{PMLR}) da. Hierfür wird die Ableitung der Zerfallskurve gebildet, woraus sich die blaue Kurve ergibt. Ihr Maximum entspricht diesem Wert. Diese Methode wird auch zur Bestimmung des Additivanteiles einer EP-Probe herangezogen. Hierbei ist aber zu beachten, dass zugesetzte Substanzen, die bei der Pyrolyse ihre Wirkung entfalten, wie FSM, zudem den verbleibenden Rückstand stark verändern können, ohne dass dadurch ein Rückschluss auf ihre eingesetzte Menge gezogen werden kann. Die verbliebene Menge an Rückstand wird bei der maximalen Messtemperatur ermittelt welche immer mit angegeben werden muss.

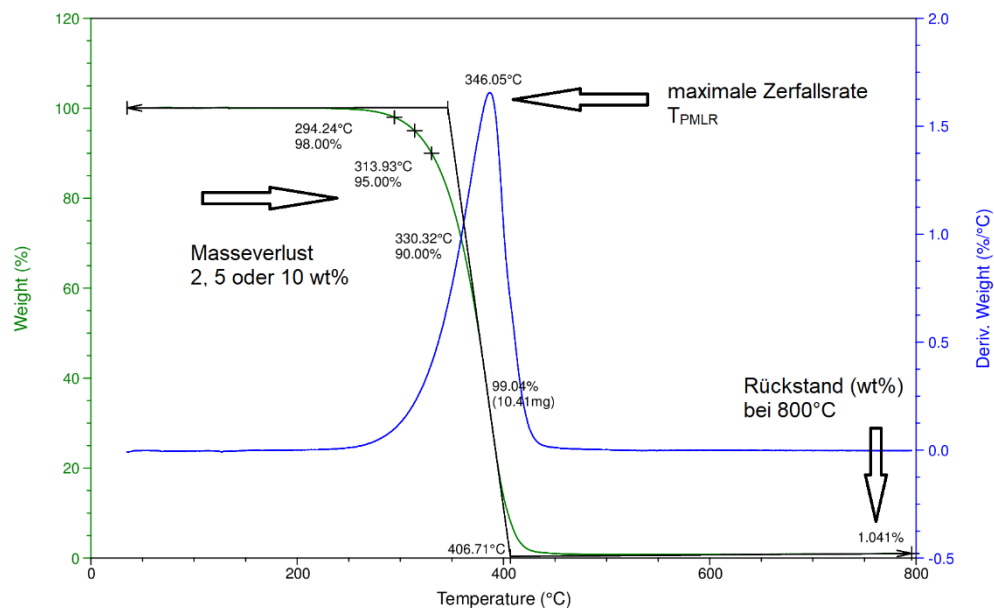


Abb. 47: TGA-Untersuchung (Thermogramm) einer beliebigen Probe (die erste Ableitung der Zerfallskurve ist in Blau dargestellt).

Rheologische Messungen sind ebenfalls zur Analyse von unausgehärteten Systemen und deren Härtungsverhalten bedeutungsvoll.^[235] Durch isotherme und dynamische Messungen werden die Viskosität, der Viskositätsverlauf, das Aushärteverhalten und der Gelpunkt von EP-Systemen bestimmt. Dies ist von entscheidender Bedeutung, um das System an den gewünschten Verarbeitungsprozess anzupassen. Häufig dürfen für eine problemlose Verarbeitung von EP-Systemen festgelegte maximale Viskositäten nicht überschritten werden. Kommt es zu einem vorzeitigen Aushärten des Materials, so wird beispielsweise im RTM-Prozess die Form nicht vollständig befüllt oder verwendete Fasern nicht richtig benetzt, was zu einer minderen Qualität des Epoxidharzteils führt.

Mechanische Untersuchungen zur Feststellung der Bruchzähigkeit sind in dieser Arbeit besonders relevant. Vor allem bei hoch vernetzten EP-Harzen ist die Resistenz gegenüber beginnenden Rissen, die zum Versagen des Materials führen können, vergleichsweise niedrig.^[242] Zur Beurteilung wurde der kritische Spannungsintensitätsfaktor (K_{IC} -Faktor) gemäß Formel 8 verwendet. Er drückt den Widerstand des Materials gegen instabilen Rissfortschritt aus. E steht für den Elastizitätsmodul, G_{IC} für die Freilassungsrate der Formänderungsarbeit (kritische Energiefreisetzungsrate) und ν für die Poissonzahl. Nähere Informationen zu dieser Thematik wurden beispielsweise von Mostovoy *et al.* oder Miracle *et al.* gegeben.^[19, 243]

$$K_{IC} = \sqrt{\left(\frac{G_{IC}}{(1 - \nu^2)}\right) E}$$

Formel 8[243]

Die K_{IC} -Werte wurden mittels Zugversuchen ermittelt. Hierfür wurden Probekörper entsprechend der Normen ASTM D5045 -99 (2007) und ISO 13586:2000 hergestellt und untersucht. In Abb. 48 ist ein solcher Probekörper schematisch dargestellt. Zuerst werden die Proben angeritzt (rote gezackte Linie), um einen ersten genormten Riss in die Probe zu präparieren. Nach dem Einspannen in die Zugmaschine wird die Probe auseinandergezogen, was schematisch durch die beiden roten Pfeile dargestellt ist. Der Riss breitet sich aus, bis er die gesamte Probe durchdrungen hat (schwarze gewellte Linie). Wurden Zähmodifizier eingesetzt, so kann nach dem Versuch die Bruchkante mittels REM-

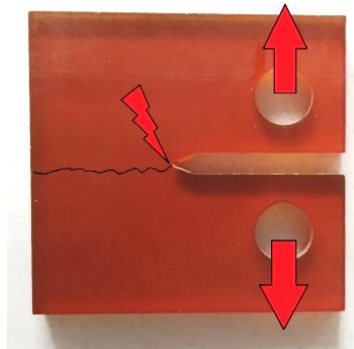


Abb. 48: Probekörper für Zugversuche zur K_{IC} -Bestimmung.

Aufnahmen untersucht werden. Dies gibt nähere Informationen über die Wirkmechanismen des Zähmodifiziers oder erklärt eine ausbleibende Wirkung.

3.6. Einfluss von HOT-WET-Lagerung auf gehärtete Proben

EP-Harzproben werden bei erhöhter Temperatur in destilliertem Wasser gelagert, um die Wasseraufnahme zu bestimmen und deren Einfluss auf Materialeigenschaften wie die T_g zu untersuchen.

Die Wechselwirkung von Wasser mit Epoxidharzproben wird in der Literatur durch zwei unterschiedliche Modelle beschrieben. Im ersten wird davon ausgegangen, dass Wasser durch Diffusion in das Material gelangt und sich in das freie Volumen einlagert. Dabei wird eine Wechselwirkung mit dem Netzwerk vernachlässigt.[244] Das zweite Erklärungskonzept geht davon aus, dass das eingelagerte Wasser stark mit hydrophilen Anteilen im gehärteten EP-System, wie OH- und Aminogruppen, über Wasserstoffbrücken wechselwirkt.[245-247]

Im zweiten Konzept wurde postuliert, dass gebundenes Wasser in zwei Typen eingeteilt werden kann, welche sich darin unterscheiden, wie das Wasser mit der Epoxidharzmatrix wechselwirkt. Die Art der Wechselwirkung hat direkten Einfluss darauf, wie aufwändig es ist das Wasser wieder zu entfernen. Wasser, das nur eine Wasserstoffbrückenbindung zum EP-Netzwerk ausgebildet hat, wird als Typ I-Wasser bezeichnet und lässt sich leichter wieder entfernen. Es bewegt sich per Diffusion im Netzwerk und stört die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den EP-Segmenten, wodurch die Beweglichkeit der Segmente erhöht wird, so dass es Materialeigenschaften, insbesondere die T_g , verschlechtert. Der größte Anteil des Wassers ist nach Typ I gebunden und wirkt als Weichmacher. Hingegen interagiert Wasser, das entsprechend Typ II gebunden ist, über mehr als eine Wasserstoffbrückenbindung mit der EP-Matrix und trägt nicht signifikant zum Weichmachereffekt bei, sondern kann durch Wechselwirkungen mit zwei unterschiedlichen Einheiten der Raumnetzstruktur diese untereinander verknüpfen. Es lässt sich somit deutlich schwerer entfernen.[247] Neben dem Weichmachereffekt kann Wasser auch eine Quellung des Epoxidharzmaterials verursachen. Wird das Epoxidharz längere Zeit hohen Temperaturen und Feuchtigkeit ausgesetzt, so können Hydrolysereaktionen erfolgen, wodurch die Matrix geschädigt wird. Dies kann durch mechanische Beanspruchung verstärkt werden.[248]

3.7. Thermische Eigenschaften und Brandverhalten

Um detaillierte Erkenntnisse hinsichtlich der flammhemmenden Wirkung von FSM zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Methoden zur Charakterisierung und Klassifizierung des Brandverhaltens von Polymerproben angewendet. Die unterschiedlichen FSM wurden dabei in verschiedenen Epoxidharzsystemen getestet.

Die thermogravimetrische Analyse (TGA), die bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben worden ist, bietet eine erste Möglichkeit der Analyse. Mit ihr kann abgeschätzt werden, ob das dem Epoxidharz zugesetzte FSM vorwiegend eine Gasphasen- oder Festphasenwirkung aufweist. Ist der Rückstand im Vergleich zur nicht flammgeschützten Reinharzprobe stark erhöht, so ist dies ein Hinweis darauf, dass das FSM unter den gegebenen Versuchsbedingungen vornehmlich in der Festphase wirkt.

Zudem kann aus dem Verlauf der Zerfallskurve, insbesondere aus ihrer ersten Ableitung, auf Wechselwirkungen zwischen der Epoxidharzmatrix und dem FSM geschlossen werden. Entspricht der Kurvenverlauf der flammgeschützten Probe der Summe der Einzelkurven (Epoxidharz und FSM), so liegen keine oder kaum Wechselwirkungen vor. Weicht der Kurvenverlauf hingegen von der Summe der Einzelkurven ab, so kann auf Wechselwirkungen geschlossen werden. In diesem Fall treten in der ersten Ableitung der Zerfallskurve neue Peaks auf oder es verschwinden Peaks der Matrix bzw. des FSM.

Der UL-94 V-Test (V für vertikal) stellt eine der am häufigsten angewendeten und universellsten Untersuchungsmethoden für flammgeschützte Materialien dar. Dieser gibt ein gutes Indiz für das Verhalten des Materials unter Einwirkung einer Flamme.[249] Bereits in den 1950'er Jahren wurden dieser und weitere Tests in den USA entwickelt, da im häuslichen Umfeld immer mehr elektrische Geräte mit Kunststoffgehäusen verwendet wurden. Bei solchen Geräten besteht die erhöhte Gefahr, dass sie sowohl durch Kurzschlüsse im Gerät als auch durch externe Flammen entzündet werden können.[4, 250, 251] Im Rahmen des Testes wird, wie in Abb. 49 links dargestellt, eine kleine, vertikal befestigte Polymerprobe mit definierten Maßen mit einer kalibrierten Bunsenbrennerflamme von unten 10 s beflammt. Nach Wegnahme der Flamme wird die Zeit zum Verlöschen gemessen (t_1), danach wird erneut 10 s beflammt und wieder die Zeit bis zum Verlöschen gemessen (t_2). Der UL-4 V-Test wird mit jeweils fünf Probekörpern durchgeführt.

Die Klassifizierungskriterien des UL-94 V-Tests sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Zum einen werden die Flammsechutzeigenschaften der getesteten Proben hinsichtlich der Zeit bis zu ihrem Selbstverlöschen klassifiziert und zum anderen hinsichtlich der Frage bewertet, ob das Entzünden eines darunterliegenden Stückes Watte erfolgt. V-0 ist die beste Klassifizierung, d. h. die Probe erlischt innerhalb des Zeitlimits (maximale Gesamtbrennzeit nach insgesamt 10 Beflammungen 50 s).

Tabelle 3: Klassifizierungskriterien des UL-94 V-Testes; entsprechend der Norm DIN EN 60695-11-10B.[252]

Bedingungen	Eine 20 mm hohe kalibrierte Bunsenbrennerflamme, Beflammung 2 x 10 s, je 5 Proben pro Serie. Die zweite Beflammung beginnt sofort nach dem Verlöschen der Flamme oder falls sich die Probe nicht entzündet. Kein brennendes Abtropfen (Abbrennen der Watte) außer bei V-2, kein vollständiges Abbrennen der Probe; kein Brennen bis zur Halteklammer; mindestens fünf Probekörper mit definierten Abmessungen.
--------------------	---

Klassifizierung	V-0	V-1	V-2
Brandzeit nach zweiter Beflammung (s)	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Gesamtbrandzeit (5 Proben, zweimal beflammt) (s)	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Brandzeit nach zweiter Beflammung (s)	≤ 30	≤ 60	≤ 60

V-1 weist höhere Brandzeiten von ≥ 50 s ≤ 250 s auf (5 Proben, 10 Beflammungen), V-2 wird vergeben, falls die Probe brennend abtropft und die darunterliegende Watte entzündet (zulässige Brandzeiten wie bei V-1).^[252] Materialien die mindestens eine V-1 Klassifizierung oder besser aufweisen und einer kerzenähnlichen Flamme ausgesetzt werden, können nicht mehr leicht entzündet werden, wodurch Brände vermieden werden können.^[251, 253]

Die Anforderungen an die UL-94-Klassifizierungen sind hoch und spiegeln gut das Szenario eines sich entwickelnden Feuers wieder. Sie stellt aber keine intrinsische Materialeigenschaft dar, sondern beschreibt inwieweit eine spezifische Probe entflammt werden kann, was natürlich auch von der Probendicke abhängt.^[4]

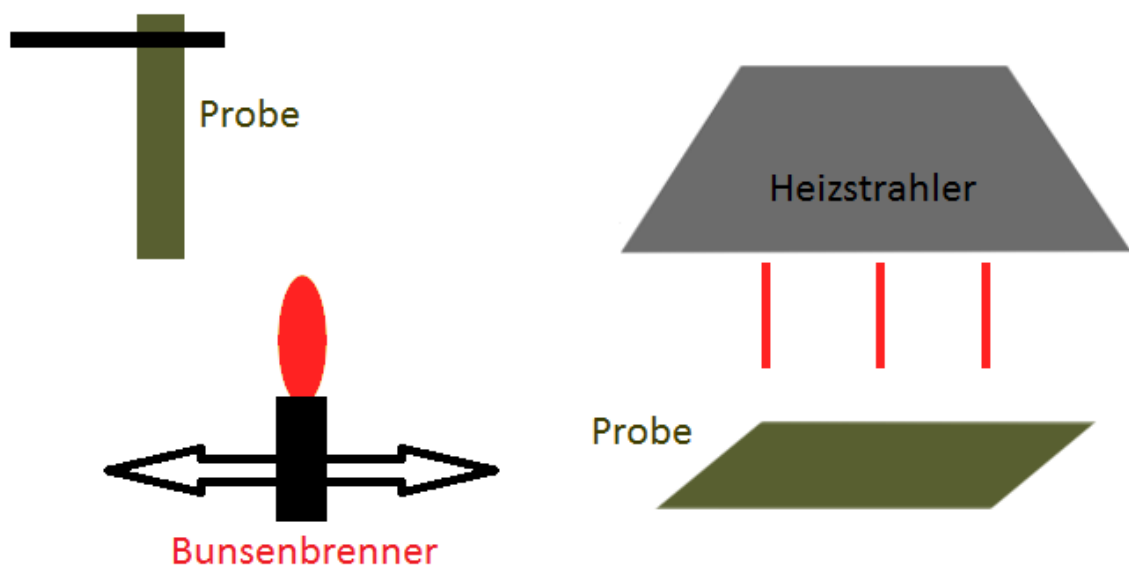


Abb. 49: Schematischer Aufbau des UL-94 V-(links) und des Cone-Versuchs (rechts).

Die Cone-Kalorimetrie (ASTM E-1354/ISO-5660) ist eine Methode, um das Brandverhalten von Polymeren quantitativ zu untersuchen.^[253-255]

Im Gegensatz zum UL-94 V-Versuch wird eine quadratische, liegende Probe untersucht, welche die gesamte Versuchsdauer einem konstanten Wärmestrom ausgesetzt wird (siehe Abb. 49, rechts).^[253] Während der gesamten Versuchsdauer, von der Entzündung bis zur Verbrennung des Materials, werden verschiedene wichtige Parameter erfasst. Hierzu zählen beispielsweise die Energiefreisetzungsrate (HRR), das Maximum der Energiefreisetzungsrate (pHRR), die gesamte

abgegebene Wärmemenge (THR), die Zeit bis zur Entzündung der Probe (t_{ig}) sowie die Abnahme der Probenmasse über die Zeit (MLR). Zusätzlich werden die Rauchdichte und die freigesetzten CO- und CO₂-Mengen quantifiziert.[253] Die HRR, insbesondere die pHRR, wird als wichtigste Messgröße angesehen, da mit ihr die Brennbarkeit und damit verbundene Gefahr des Materials im Brandfall beurteilt wird.[254] Einen weiteren Parameter stellt die effektive Energiefreisetzungsrate (EHC) dar.[256] Sie ist als Quotient aus HRR und MLR definiert.

Es ist zu beachten, dass die Cone-Kalorimetrie und der UL-94 V-Test unterschiedliche Brandszenarien simulieren. Beim UL-94 V-Test ist dies ein Entstehungsbrand, d. h. die kurzzeitige Wirkung einer relativ kleinen Zündflamme wird untersucht. Hingegen wird bei der Cone-Kalorimetrie ein Brandprozess modellhaft untersucht, denn die Probe wird während der gesamten Versuchszeit einem definierten Wärmestrom ausgesetzt. Deshalb besteht keine Relation zwischen beiden Untersuchungsmethoden.[253]

4. Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die systematische Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von EP-Systemen bestehend aus verschiedenen Epoxidharzen und Härtern. Um eine Vielzahl von Harz/Härterkombinationen einzubeziehen, sollten für Injektionsverfahren geeignete EP-Systeme mit T_g s zwischen 190°C–200°C und zwischen 120°C–150°C erstellt werden.

4.1. EP-basierte Injektionsharze mit Glasübergangstemperaturen zwischen 190°C – 200°C

Zunächst sollten für Injektionszwecke geeignete aminisch gehärtete EP-Systeme, welche keine unlöslichen Anteile enthalten und eine Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von 190°C–200°C erreicht, formuliert und mit einem etablierten Referenzsystem verglichen werden. Da eine geringe Toxizität der Komponenten solcher Systeme von Interesse ist, wurden nur Komponenten ohne die Gefahrensymbolen „Totenkopf“ und „Gesundheitsgefahr“ (GHS06 und GHS08) berücksichtigt. Bei der Referenz handelt es sich um das EP-System RTM 6. Als Harzkomponente enthält dieses das tetrafunktionelle Epoxidharz Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (TGMDA (**29**)). Ein Gemisch aus zwei aromatischen Diaminen, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) (M-DEA (**30**)) und 4,4'-Methylen-bis-(2-isopropyl-6-methylanilin) (M-MIPA (**31**)) (siehe Abschnitt 3.1.2, Abb. 11) kommt als Härterkomponente zum Einsatz, womit sich auch die vergleichsweise langen möglichen Verarbeitungszeiten bei hohen Temperaturen erklären. Solche Systeme sind beispielsweise für Luftfahrtanwendungen qualifiziert.

Die Härtungskinetik dieser neu entwickelten Systeme und der Referenz sollten bestimmt und die Materialparameter der gehärteten Proben miteinander verglichen werden. Weitere wichtige zu untersuchende Materialparameter stellen die Bruchzähigkeit und die Wasseraufnahme bei HOT-WET-Lagerung der ausgehärteten Proben dar. Des Weiteren sollte der Einfluss von Zähmodifiern (Toughener) und phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern auf das Eigenschaftsprofil der neuen EP-Systeme und des bereits bekannten Referenzsystems untersucht werden. Der Nachvernetzungsmechanismus sollte untersucht und mit den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur für andere EP-Systeme verglichen werden.

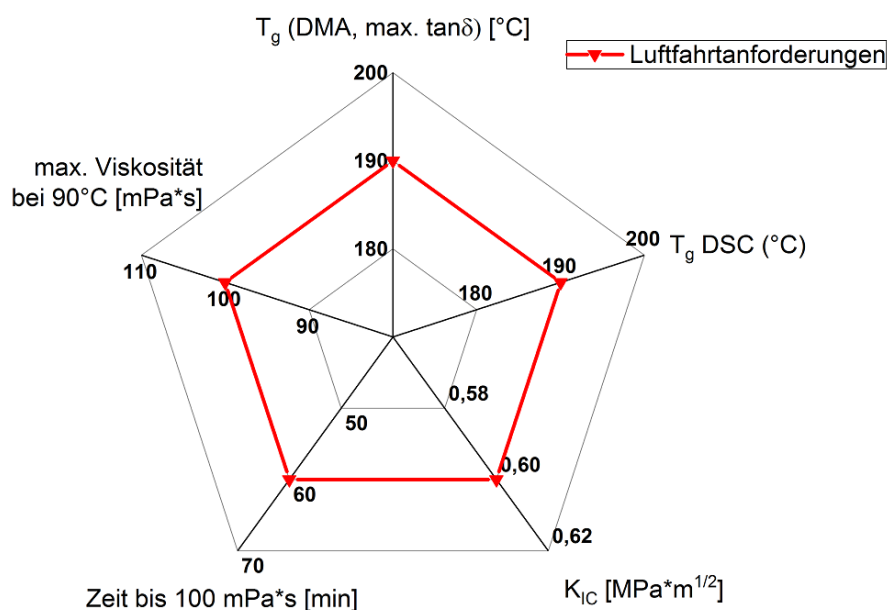


Abb. 50: Luftfahrtspezifische Anforderungen für EP-Systeme mit T_g s zwischen 190°C – 200°C.

In Abb. 51 sind luftfahrtspezifische Anforderungen an solche Systeme, die für Injektionsverfahren geeignet sind, dargestellt.

Um die Verarbeitung mittels RTM-Prozess zu ermöglichen, ist die Viskosität bei der Injektion, in diesem Fall bei 90°C, von großer Bedeutung. Dies ist eine übliche Verarbeitungstemperatur. Sie soll normalerweise bei 90°C maximal 100 mPa*s betragen.[19] Wegen dieser niedrigen Viskosität werden die Kohlenstofffasern vollständig benetzt, so dass die EP-Matrix nach der Aushärtung eine optimale Haftung an der Faser hat. Zudem darf die Viskosität während des Injektionsprozesses, welcher je nach Bauteilgröße länger dauern kann, nicht zu stark ansteigen, d. h. es darf zu keiner vorzeitigen Aushärtung kommen.[19] Daher dürfen die 100 mPa*s bei 90°C erst nach 60 min erreicht werden. Zudem benötigen solche Systeme eine akzeptable Bruchzähigkeit, d. h. der K_{IC} -Wert der gehärteten EP-Systeme sollte mindestens 0,6 MPa m^{1/2} betragen.

Auswahl der flüssigen Epoxidharz-Hauptkomponente

Um ein besseres Verständnis bezüglich des Einflusses von flüssigen EP-Harzen auf die T_g von gehärteten EP-Proben zu erlangen, wurden folgende Epoxidharze untersucht (siehe Abb. 52): Zum einen Standard-DGEBA (5) (n ca. 0,2) und seine destillierte, dünnflüssigere Variante (n = 0), nachfolgend dest. DGEBA (5) genannt und zum anderen ein flüssiger glycidierter Phenolnovolak (n ca. 0,8, D.E.N. 431 (109)) mit durchschnittlich 2,8 Oxirangruppen pro Molekül. Diese EP-Harze wurden mit unterschiedlichen diaminischen Härtern, deren Molekülstrukturen in Abb. 54 und in Abb. 92 dargestellt sind, vollständig ausgehärtet, und die T_g s der erhaltenen Materialien wurden mittels DSC ermittelt. Letzteres diente dem Ziel eine erste Abschätzung der Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen EP-Systeme vorzunehmen und einen Einblick in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der unterschiedlichen Epoxidharze bei Einsatz des gleichen Diaminhärtern zu erhalten (Durchführung siehe Kapitel 5.4.11, S.178).

Es wurden einheitlich für jeden gewählten Diaminhärter die höchsten T_g -Werte mit dem Epoxidharzsystem auf Basis von dest. DGEBA (5) erzielt (siehe Abb. 53). Standard-DGEBA (5) lieferte etwas niedrigere T_g -Werte, was darauf zurückzuführen ist, dass wegen n = 0,2 nach der

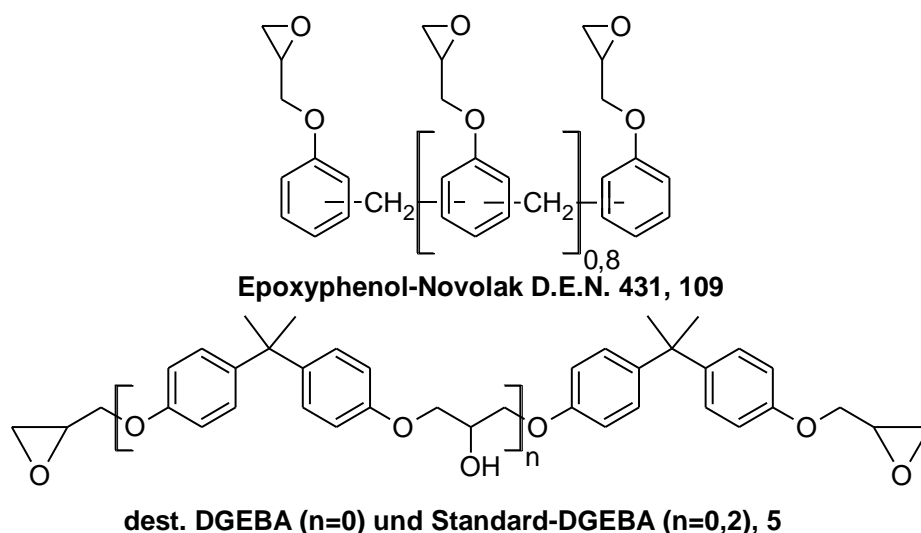


Abb. 52: Der untersuchte glycidierter Phenolnovolak D.E.N. 431 (109), dest. DGEBA (n = 0) und Standard-DGEBA (n = 0,2) (5).

Härtung der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Vernetzungspunkten etwas höher ist. Wie schon von Pearson *et al.* beschrieben worden ist, bedeutet dies, dass bei steigender Molmasse des DGEBA- Harzes (5) (steigendes n) die T_g des gehärteten Systems abfällt.[257] Jedoch führt der

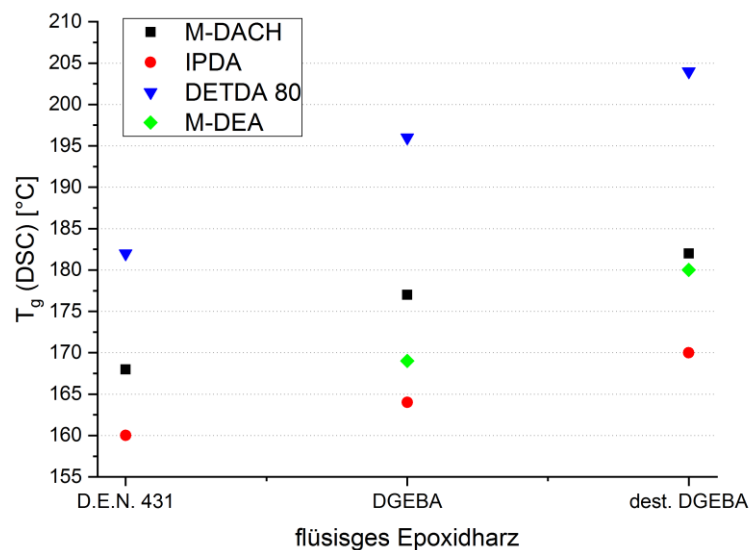


Abb. 53: Die T_g s, die mit unterschiedlichen flüssigen Epoxidharzen und diaminischen Härtern erreicht wurden.

höhere Abstand zwischen den Vernetzungspunkten nicht nur zur gefundenen Absenkung der T_g , sondern auch zu einer verbesserten Flexibilität und Bruchzähigkeit, [21] was durch nachfolgende Messungen bestätigt wurde. Es wurde gefunden, dass D.E.N. 431 (**109**) eine vergleichsweise hohe Viskosität bei niedrigen T_g s aufweist. Daher wurde dieses Epoxidharz bei den folgenden Versuchen nicht mehr eingesetzt, sondern DGEBA (**5**) wurde als Standardharz verwendet. Im Gegensatz zu dest. DGEBA (**5**) erreicht es zwar etwas niedrigere T_g s, aber es liefert ein besseres mechanisches Verhalten und neigt im Gegensatz zu dest. DGEBA (**5**) nicht zur Kristallisation. Der Einfluss der Härter auf die T_g wird im nächsten Abschnitt gesondert untersucht.

Auswahl der diaminischen Härterkomponente

Als nächstes sollte ein besseres Verständnis zum Einfluss von unterschiedlichen Härtern auf die Materialparameter von gehärteten EP-Proben erlangt werden. Hierzu wurden bei Verwendung des gleichen EP-Harzes, Standard-DGEBA, die in Abb. 54 dargestellten unterschiedlichen aromatischen Diaminhärter eingesetzt (Durchführung siehe Kapitel 5.4.11, S.178).

1K-Systeme wie das Referenzsystem RTM 6, bei denen Harz und Härter gemischt und die Mischungen gekühlt gelagert werden, enthalten aromatische Amine als Härter. Diese sind deutlich reaktionsträger als aliphatische und ermöglichen so die Verarbeitung der Epoxidharzsysteme bei höheren Temperaturen über eine längere Zeitspanne sowie eine Lagerung als 1K-System.

Es wurden folgende Härter mit DGEBA (**5**) im stöchiometrischen Verhältnis (in Bezug auf Oxirangruppen und N-H-Gruppen) vermischt: Die festen Härter DAIPB (**113**), DATMB (**114**), DAPI (**115**), 4,4'-DDS (**16**), M-DEA (**30**) und die flüssigen Härter 3-ABA (**110**), DETDA 80 (**111**) und DMTTDA (**112**). Um Informationen über ihre Reaktivität zu erhalten wurden die frisch gemischten Epoxidharzsysteme zunächst mittels dynamischer DSC-Messungen betrachtet und so die Härtingsreaktion untersucht. Als Referenz diente die DSC-Messung von RTM 6 (bei der Abbildung der DSC-Kurven jeweils zum Vergleich mit aufgeführt).

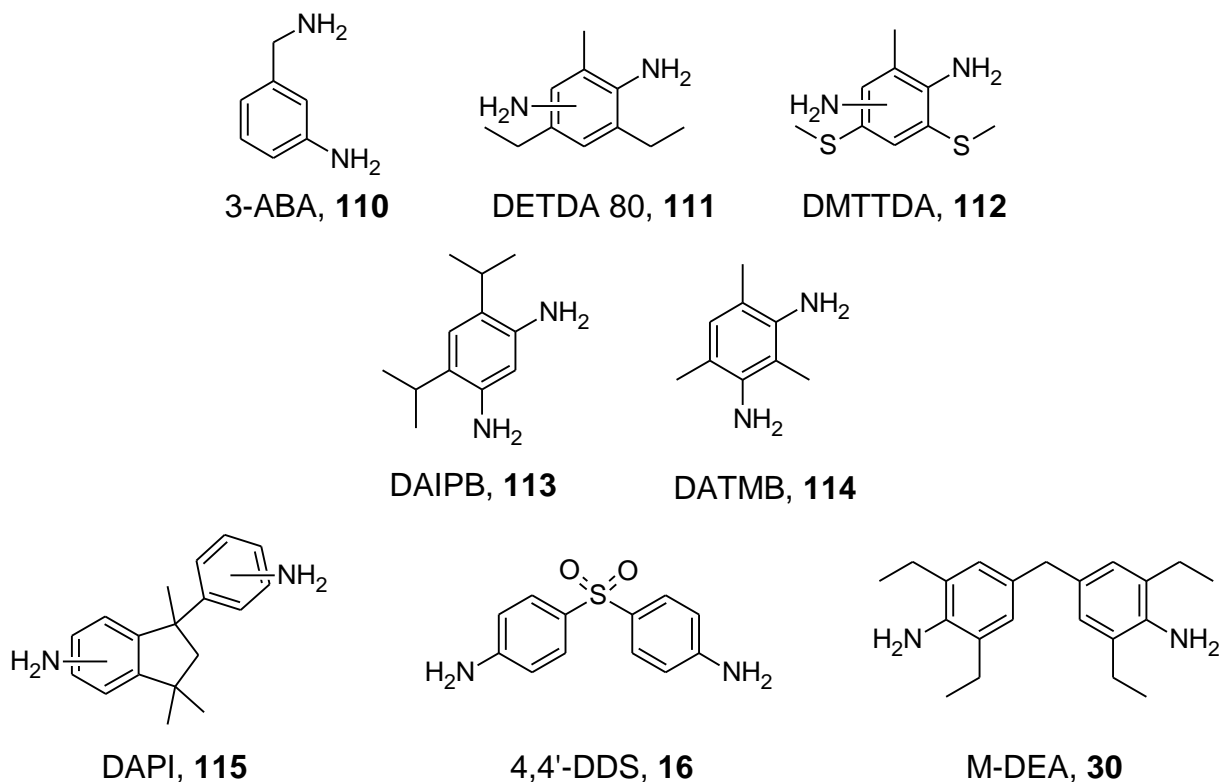


Abb. 54: Die getesteten aromatischen Diaminhärter; die Verbindungen DAIPB (**113**), DATMB (**114**), DAPI (**115**), 4,4'-DDS (**16**) und M-DEA (**30**) sind Feststoffe, 3-ABA (**110**), DETDA 80 (**111**) und DMTTDA (**112**) sind Flüssigkeiten.

DSC-Untersuchungen der ungehärteten Systeme

In Abb. 55 sind die DSC-Kurven von Mischungen der flüssigen Amine DETDA 80 (**111**), DMTTDA (**112**) und 3-ABA (**110**) mit DGEBA (**5**) aufgeführt. Im Folgenden werden alle aus DGEBA (**5**) und einem aminischen Härter bestehenden Systeme nach dem jeweiligen Amin benannt.

3-ABA (**110**) weist sowohl aromatisch als auch benzyllisch gebundene Aminogruppen auf. Diese strukturelle Eigenschaft spiegelt sich gut in der Härtungskurve wider. Die Formulierung mit 3-ABA (**110**) zeigt, wie zu erwarten ist, zwei Härtungspunkte: einen der reaktiveren benzyllischen Aminogruppe bei 108°C und den zweiten für die aromatische Gruppe bei 171°C. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Aminogruppen lassen sich mit ihrer aromatischen und benzyllischen Struktur erklären. Amine sind Lewis-Basen, ihre Reaktivität hängt somit von ihrer Nukleophilie ab.^[258] Handelt es sich um ein aliphatisches Amin, so erhöht der elektronenschiebende Effekt der Alkylgruppen die Elektronendichte am Amin und damit seine Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Bei Aminen, die mit einem Aromaten direkt verknüpft sind, wird die Elektronendichte hingegen durch Konjugation gesenkt, so dass die Reaktivität gegenüber Elektrophilen abnimmt.

Im Gegensatz zu 3-ABA (**110**) zeigen die anderen Amin/EP-Harz-Gemische nur einen Härtungspunkt bei höheren Temperaturen: DETDA 80 (**111**) bei 200°C, DMTTDA (**112**) bei 242°C und RTM 6 bei 243°C. Die unterschiedlichen Reaktivitäten von DMTTDA (**112**) und DETDA 80 (**111**) gegenüber DGEBA (**5**) wurden bereits von Liu *et al.*^[259] detailliert untersucht. Die höhere Reaktivität von DETDA 80 (**111**) lässt sich hiernach so erklären, dass die aliphatischen Substituenten (-CH₃ und -

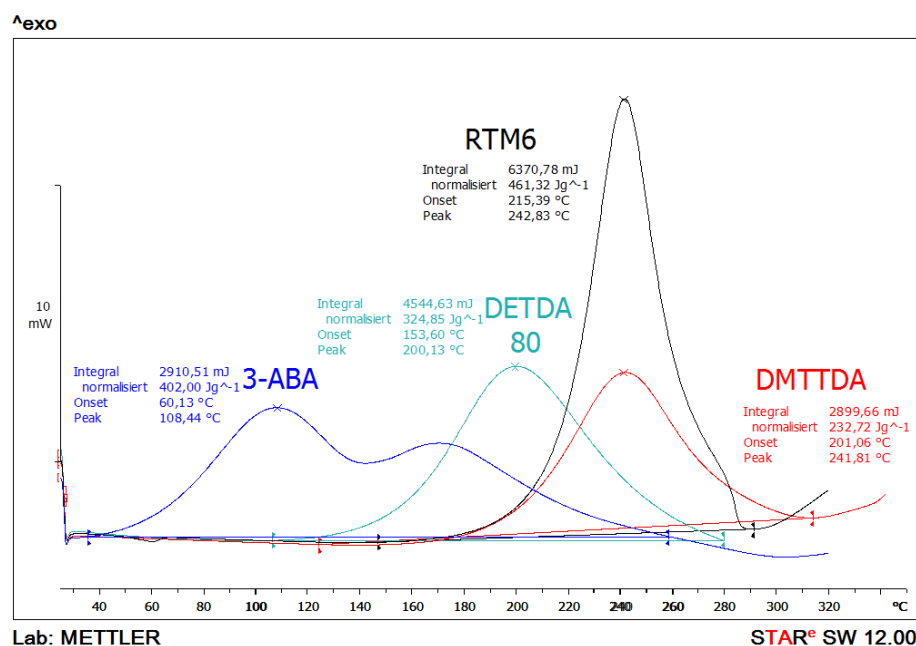


Abb. 55: DSC-Kurven der Aushärtung von Systemen mit DGEBA (5) als Harz und flüssigen aromatischen Härtern im Vergleich zu RTM 6.

C₂H₅-Gruppen) die Elektronendichte am Aromaten erhöhen (+I-Effekt) und somit die Aminogruppen ebenfalls reaktiver werden. DMTTDA (112) hat hingegen nur eine elektronenschiebende -CH₃- und zwei elektronenziehende (-I-Effekt) -SCH₃-Gruppen, welche die Reaktivität senken. Die -CH₃-Gruppe und die beiden SCH₃-Gruppen bewirken zudem eine starke sterische Hinderung, welche hier ebenfalls eine Rolle spielt.[259] Mittels DSC wurden folgende weitere Amin/EP-Harz-Gemische untersucht: DAPI (115), DATMB (114), DAIPB (113), DDS (16) und M-DEA (30). Die in Abb. 56 dargestellten DSC-Kurven der noch ungehärteten Systeme zeigen gut die unterschiedlichen Reaktivitäten der einzelnen

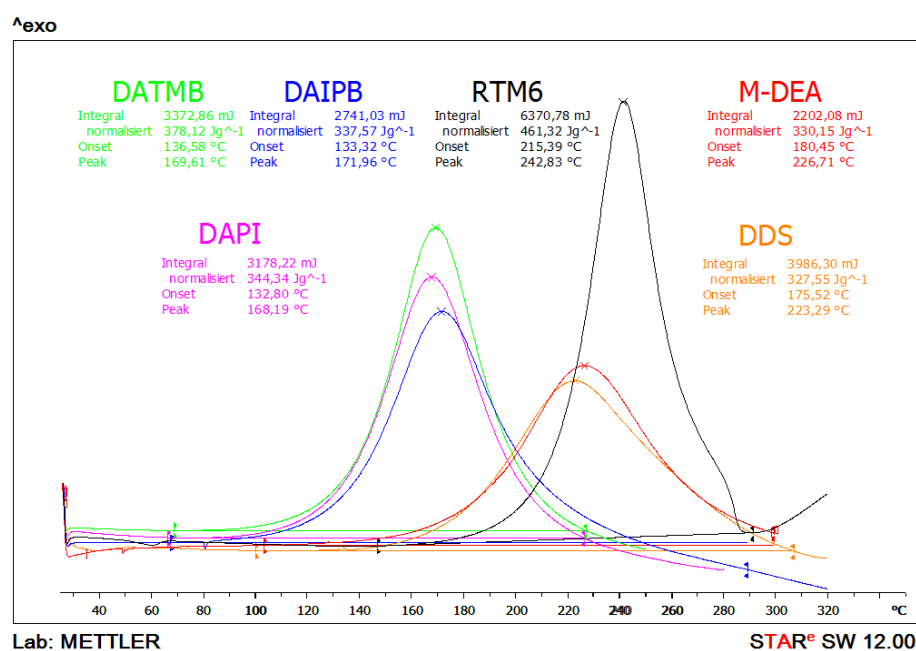


Abb. 56: DSC-Kurve der Aushärtung von Systemen mit DGEBA (5) als Harz und festen, aromatischen Härtern im Vergleich zu RTM 6.

Amine. DATMB (114), DAIPB (113) und DAPI (115) sind hinsichtlich ihrer Reaktivität ähnlich (Maximum des Härtungspeaks $\sim 170^\circ\text{C}$). Dies lässt sich dadurch erklären, dass diese Amine elektronenschiebende aliphatische Substituenten (+I-Effekt) am Aromaten tragen. DDS (16) und M-DEA (30) sind deutlich weniger reaktiv: Das Maximum des Härtungspeaks von M-DEA (30) liegt bei 227°C , das von DDS (16) bei 223°C . M-DEA (30) ist auch relativ wenig reaktiv, obwohl es vier C_2H_5 -Gruppen aufweist, welche die Elektronendichte durch ihren +I-Effekt erhöhen. Dies lässt sich damit erklären, dass die aliphatischen Gruppen eine starke sterische Hinderung hervorrufen, welche die Reaktion mit den Oxirangruppen erschwert. Die geringe Reaktivität von DDS (16) geht hingegen auf die $-\text{SO}_2$ -Gruppe zurück, die durch ihren -M-Effekt die Elektronendichte absenkt.

Es fällt deutlich auf, dass RTM 6 im Vergleich zum EP-System M-DEA deutlich weniger reaktiv ist. Der Onset (Beginn der Härtungsreaktion) ist bei RTM 6 um etwa 35°C höher, obwohl M-DEA (30) als Härterkomponente auch in RTM 6 enthalten ist. Wie bereits erwähnt worden ist unterscheidet sich RTM 6 hauptsächlich von dem EP-System M-DEA dadurch, dass als Epoxidharzkomponente TGMDA (29) zum Einsatz kommt. Diese geringere Reaktivität von RTM 6 stimmt mit den Feststellung von Liu *et al.*[259] überein, dass TGMDA (29) bei gleichem verwendetem Härter aufgrund sterischer Effekte deutlich weniger reaktiv gegenüber aromatischen Diaminen ist als DGEBA (5). Somit wird bei RTM 6 die niedrige Reaktivität nicht ausschließlich durch das eingesetzte aromatische Diamin M-DEA bestimmt, sondern auch durch das gewählte EP-Harz TGMDA (29) weiter in seiner Reaktivität erniedrigt.

Alle erhaltenen Ergebnisse wie Reaktionsenthalpien, Peakmaxima aber auch T_{gs} und K_{IC} -Werte sind in Tabelle 4 auf S. 54 zusammengefasst.

Glasübergangstemperaturen, Bruchzähigkeit und E-Modul

Die zuvor untersuchten flüssigen Mischungen aus DGEBA (5) und Diaminhärtern wurden anschließend gehärtet (Durchführung siehe Kapitel 5.4.12, S. 178). Aus den gehärteten Platten wurden Proben präpariert, anhand derer mittels DMA die T_{g} als T_{g} (max. $\tan\delta$) ermittelt und mittels Zugversuch die Bruchzähigkeit bestimmt wurden.

In Abb. 57 sind die gefundenen T_{gs} (schwarz) und die K_{IC} -Werte (blau) für jede Harz/Härtermischung dargestellt. Anschließend wurde pro System eine weitere Probe jeweils 1h bei 200°C nachgetempert und die T_{g} erneut mittels DMA bestimmt (rot). So konnte festgestellt werden, ob die einzelnen Systeme durch den gewählten Standard-Härtungszyklus vollständig ausgehärtet wurden oder bei erhöhter Temperatur eine weitere Vernetzung erfolgt. So war es möglich das volle Potential der jeweiligen Härter zu ermitteln.

Generell lässt sich feststellen, dass die beiden Harzsysteme mit der niedrigsten T_{g} , 3-ABA und M-DEA, die höchsten Bruchzähigkeiten bei niedrigem E-Modul aufweisen (3-ABA: T_{g} (max. $\tan\delta$) = 148°C , K_{IC} = $0,83 \text{ MPa m}^{1/2}$, E-Modul = 1725 MPa). Hingegen weisen die beiden Harzsysteme mit der Höchsten T_{g} , DATMB und RTM 6, die niedrigsten Bruchzähigkeiten bei hohem E-Modul auf (RTM 6: T_{g} (max. $\tan\delta$) = 224°C , K_{IC} = $0,59 \text{ MPa m}^{1/2}$, E-Modul = 2529 MPa). Diese Befunde stimmen mit den Erkenntnissen aus der Literatur überein,[198, 260] d. h. eine Erhöhung der Netzwerkichte und die damit verbundene Erhöhung der T_{g} führt zu einem Absinken der Bruchzähigkeit bei gleichzeitig gesteigertem E-Modul.[242, 257, 261]

Das Härtersegment von 3-ABA (110) ist bei diesem Härter beweglicher, da er neben der aromatischen Aminogruppe eine benzyliche Gruppe besitzt. Deshalb sind bei Verwendung dieses Härters die T_{g} und das E-Modul vergleichsweise niedrig und die Bruchzähigkeit relativ hoch. Lediglich das mit DAPI (115) enthaltende System weist mit T_{g} (max. $\tan\delta$) = 194°C und K_{IC} = $0,73 \text{ MPa m}^{1/2}$ eine relativ hohe

Bruchzähigkeit bei vergleichsweise hoher T_g auf. Bemerkenswert ist auch das relativ hohe E-Modul mit 2219 MPa, welches sogar das von DATMB, welches mit T_g (max. $\tan\delta$) = 202°C eine höherer T_g besitzt, übersteigt. Dies lässt sich ebenfalls mit seiner Struktur erklären. Als aromatisches Diamin hat DAPI als Härtersegment eine höhere Steifigkeit. Das aromatische Elektronensystem beeinträchtigt zudem die Beweglichkeit des Systems, was üblicherweise zu einer hohen T_g bei gleichzeitiger Sprödigkeit führt.[198] Die Verbrückung der beiden Anilinkörper durch ein aliphatisches Ringsystem gibt dem Härtersegment aber eine vergleichsweise hohe Flexibilität, welche zugleich zur Erhöhung der Bruchzähigkeit des ausgehärteten Systems führt. Im Gegensatz zur benzyliischen Gruppe des 3-ABAs (**110**) führt diese Flexibilität aber nicht zu einer niedrigen T_g .

Die für das DDS (**16**)[262] und das DETDA 80 (**111**)[198] enthaltende System erreichten Werte für die Bruchzähigkeit entsprechen jeweils den literaturbekannten Ergebnissen. Für das DDS (**16**) und DMTTDA (**112**) enthaltendes System wurde durch die Nachtemperung eine deutliche Erhöhung der T_g erreicht. Dies rührt zum einen von der geringen Reaktivität dieser Härteramine her, welche mittels DSC-Untersuchungen bereits festgestellt worden war. Zum anderen daher, dass erst beim Tempern bei höheren Temperaturen die maximale T_g dieses Systems erreicht wird, wodurch ein vollständiger Umsatz ermöglicht wird.[234] Obwohl M-DEA (**30**) gemäß der durchgeführten DSC-Untersuchungen eine vergleichbare Reaktivität wie DDS (**16**) hat, fällt die T_g -Erhöhung nach dem Tempern deutlich geringer aus, so dass von einer vollständigen Reaktion beim gewählten Härtungszyklus auszugehen ist.

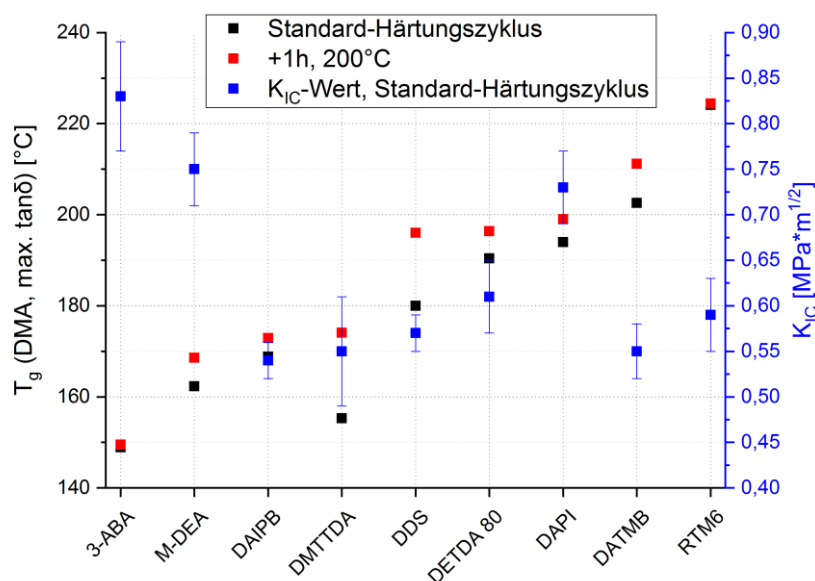


Abb. 57: Vergleich der Glasübergangstemperaturen (mit und ohne Tempern, 1h bei 200°C) und K_{IC} -Werte (ohne Tempern) der einzelnen EP-Systeme nach der Härtung. Die Vergleichswerte von RTM 6 sind als Referenz angegeben.

In der Tabelle 4 sind die aus den DSC-Kurven erhaltenen Werte für den Härtungsprozess der einzelnen Systeme zusammengestellt (Onset-Temperatur des Härtungsprozesses, Maximum der Härtungskurve und Enthalpie des Härtungsvorgangs). Des Weiteren sind die Ergebnisse zu den T_g -, Bruchzähigkeits- und E-Modul-Untersuchungen angegeben, welche mit den gehärteten Proben durchgeführt wurden. Die mittels DMA-Messungen bestimmten T_g -Werte (T_g (max. $\tan\delta$)) unterscheiden sich nur wenig bis moderat (RTM 6) von den mittels DSC gemessenen Werten.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Messwerte aus den DSC, DMA und Bruchzähigkeits-Untersuchungen.

Härter	Onset ± 2 [°C]	Peak- maximum ± 2 [°C]	Enthalpie [J/g] ± 1,5%	T _g (max. tanδ)* ± 2 [°C]	T _g (DSC) ± 2 [°C]	K _{IC} [MPa m ^{1/2}]	E- Modul [MPa] ± 6,5 %
RTM 6 (Referenz)	215	243	461	224	208	0,59±0,04	2529
3-ABA (110)	60	108/ 171	402	148	148	0,83±0,06	1725
M-DEA (30)	180	227	330	163	161	0,75± 0,04	1604
DAIPB (113)	133	172	338	168	170	0,54±0,02	1748
DMTTDA (112)	201	242	233	155*/ 174**	142*	0,55± 0,06*/ 0,71±0,07**	1511*/ 1138**
DDS (16)	176	223	328	180	184	0,57±0,02	1954
DETDA80 (111)	153	200	324	190	196	0,61±0,04	2185
DAPI (115)	133	168	344	194	185	0,73±0,04	2219
DATMB (114)	137	170	378	202	209	0,55±0,03	1997

* Nach Standard-Härtungsprogramm

** +2h 200°C

Rheologisches Verhalten

Die unterschiedlichen aromatische Amine enthaltenden Systeme wurden mit einem Rotationsrheometer im Oszillations-Modus untersucht. Zum einen wurde die Härtung mittels dynamischer Temperaturmessungen und zum anderen die Zeitabhängigkeit der isothermen Viskosität ausgewählter Systeme bei 90°C bestimmt (übliche Injektionstemperatur). Die Messkurven für die Temperaturabhängigkeit sind in Abb. 58 für die untersuchten Systeme dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Viskositätsabhängigkeit für RTM 6 aufgeführt. Die aus den rheologischen Messungen ermittelten Werte für die Viskosität bei 90°C, die minimale Viskosität, die Zeit bis zum Erreichen von 100 mPa*s und die Temperatur, bei der der Gelpunkt erreicht ist, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Viskosität bei allen untersuchten Systemen fällt zwischen 30°C und 90°C, da, wie auch bei den DSC-Messungen erkennbar war, zunächst keine Härtungsreaktion in diesem Temperaturbereich stattfindet. Alle verwendeten Härter lösen sich vollständig im Epoxidharz, was eine Voraussetzung für fehlerfreie rheologische Messungen ist.

Lediglich bei DAPI (115) und DDS (16) erwies sich der Lösevorgang als relativ langwierig, so dass hierfür die Temperaturen höher gewählt werden mussten. Dies erklärt den Viskositätsverlauf der Mischung mit DAPI (115). Der Beginn der Härtung und damit verbunden ein Anstieg der Viskosität sollte bei DAPI (115) ähnlich zu dem mit DATMB (114) erhaltenen sein, da die Härtekurven aus den DSC-Messungen ein vergleichbares Härteverhalten gezeigt hatten. Bis DAPI (115) jedoch vollständig gelöst war, musste so lange gemischt werden, dass es bereits zur Reaktion von bereits gelöstem DAPI (115) kam. Die Reaktion setzt somit deutlich früher ein und der Härtungsverlauf verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Weil die Minimalviskosität mit über 300 mPa*s deutlich über dem üblichen

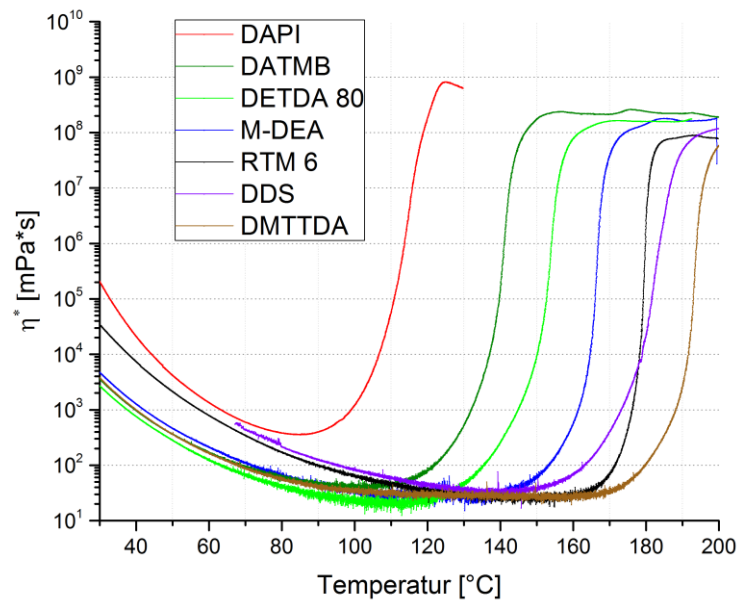


Abb. 58: Dynamische Viskositätsverläufe verschiedener aus aromatischem Härter und DGEBA (5) bestehender Systeme im Vergleich zu RTM 6.

Wert von maximal 100 mPa*s liegt, ist DAPI (115) daher ungeeignet. Hingegen machte sich die längere Einarbeitungszeit bei DDS (16) aufgrund seiner geringeren Reaktivität nicht bemerkbar. Jedoch erreicht die Viskosität bei 90°C 125 mPa*s, welche somit höher als für Injektionssysteme üblich liegt. Dies erklärt, warum DDS (16) hauptsächlich in Prepreg-Systemen eingesetzt wird.

Die Untersuchungen ergaben, dass DMTTDA (112) das beste Injektionsverhalten der untersuchten DGEBA-basierten Harzsysteme zeigt: Erst bei etwa 180°C erreicht dieses System eine Viskosität von 100 mPa*s (RTM 6 bei etwa 172°C) und der Gelpunkt liegt etwa 14°C höher als bei RTM 6. Jedoch musste DMTTDA (112) aufgrund dieser zu geringeren Reaktivität und vor allem wegen des unvollständigen Aushärtens (siehe DSC-Kurven) und des niedrigen K_{IC} -Werts als möglicher Härter ausgeschlossen werden. Die verbleibenden Härter DATMB (114), DETDA 80 (111) und M-DEA (30) unterscheiden sich, wie bereits mittels DSC-Untersuchungen festgestellt worden war, in ihrer Reaktivität gegenüber DGEBA (5). Dies spiegelt sich ebenso im rheologischen Verhalten der Epoxidharzproben wider.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Messwerte der rheologischen Messungen.

DGEBA (5) + Härter	$ \eta^* _{90^\circ\text{C}}$ ± 5 [mPa*s]	$ \eta^* _{\text{min}}$ ± 5 [mPa*s]	Temperatur bei 100 mPa*s $\pm 0,5$ [°C]	Zeit bis 100 mPa*s bei 90°C ± 1 [min]	Gelpunkt $\pm 0,5$ [°C]
Rein RTM 6	99	25 (147°C)	172	129	180
DATMB (114)	46	40 (99°C)	122	-	141
DAPI (115)	398	357 (85°C)	-	-	117
DETDA 80 (111)	29	20 (109°C)	136	85	154
M-DEA (30)	45	26 (122°C)	153	152	167
DDS (16)	125	33 (138°C)	163	-	183
DMTTDA (112)	40	26 (156°C)	180	-	193

Ihre Viskositäten liegen bei 90°C alle unter 100 mPa*s. Von diesen drei Epoxidharzsystemen zeigte das DATMB (**114**) enthaltene die höchste und das M-DEA (**30**) enthaltene die geringste Reaktivität. Entsprechend steigt auch die Temperatur, bei der der Gelpunkt erreicht wird von 141°C (DATMB (**114**)) bis auf 166°C (M-DEA (**30**)). Aufgrund seines schlechten K_{IC} -Wertes und der höchsten Reaktivität unter diesen drei Systemen wurden keine weiteren Arbeiten mit dem System DATMB/DGEBA durchgeführt.

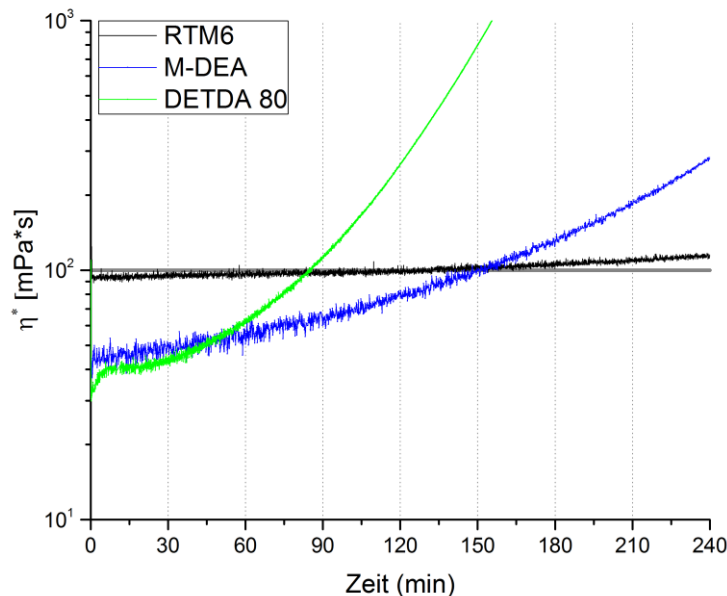


Abb. 59: Isothermer Viskositätsverlauf bei 90°C von DETDA 80 (**111**) und M-DEA (**30**) im Vergleich zu RTM 6.

Mit DGEBA-Harzen (**5**), die DETDA 80 (**111**) bzw. M-DEA (**30**) enthalten, wurden vergleichende isotherme Viskositätsmessungen bei 90°C durchgeführt (siehe Abb. 59), um die mögliche Injektionszeit abschätzen zu können. Diese Messungen ergaben, dass die Viskosität von RTM 6 bei 90°C bereits bei fast 100 mPa*s liegt, jedoch nur langsam ansteigt und diesen Wert nach etwa 129 min erreicht. DETDA 80 (**111**) benötigt zum Erreichen dieses Wertes etwa 85 min. M-DEA (**30**) benötigt hingegen 152 min und ist daher DETDA 80 (**111**) vorzuziehen. Das System mit M-DEA (**30**) ist anfänglich deutlich niedrigviskoser als RTM 6, so dass eine schnellere Injektion möglich wird.

Daher wurde M-DEA (**30**) als Härter für nachfolgende Untersuchungen ausgewählt.

4.1.1. Auf Harzgemischen basierende Formulierungen und gehärtete Systeme

Die ausgewählte EP-Formulierung, welche aus DGEBA (**5**) als flüssige Epoxidharzkomponente und dem Härter M-DEA (**30**) besteht, wurde mit verschiedenen EP-Festharzen versetzt, um den Einfluss auf die T_g und die Bruchzähigkeit dieses Systems zu untersuchen.

Glasübergangstemperaturen, Bruchzähigkeit und E-Modul von Mischungen aus DGEBA / M-DEA mit festen Epoxidharzkomponenten

Aufgrund erster Untersuchungsergebnisse wurde eine Zugabe von 30% der EP-Festharze (gemessen am Gesamtepoxidharzanteil) gewählt. Bei ausgewählten Festharzen wurde ebenfalls der Einfluss einer Zugabe von 20% untersucht. Die Strukturen der eingesetzten Festharze sind in Abb. 60 dargestellt:

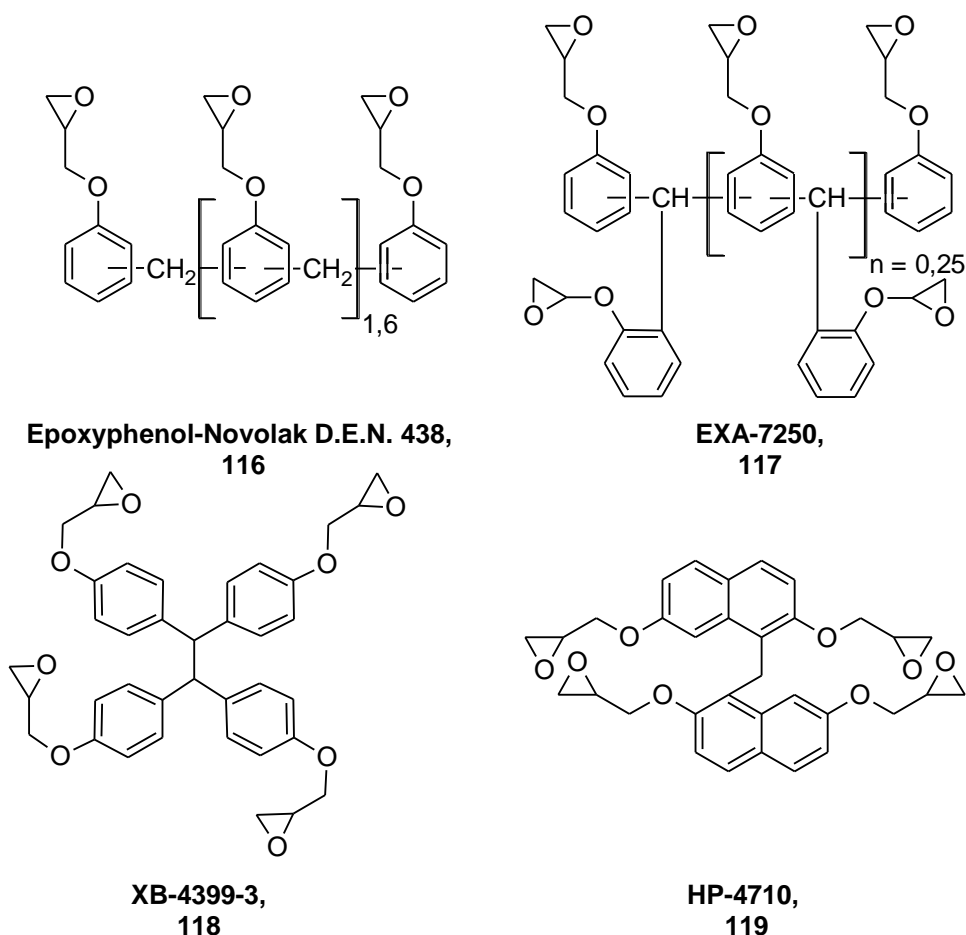


Abb. 60: Die chemischen Strukturen der festen Epoxidharze, welche als zusätzliche Komponente dem Harzsystem DGEBA/M-DEA zugemischt wurden.

Das Phenolnovolak-Epoxidharz D.E.N. 438 (**116**), enthält durchschnittlich 3,6 Oxirangruppen pro Molekül (siehe Kapitel 3.1.3 ab S. 11). Bei dem zweiten Festharz handelt es sich um das glycidiierte Kondensationsprodukt von Phenol mit Salicylaldehyd (**140**), EXA-7250 (**117**). EXA-7250 (**117**) beinhaltet durchschnittlich 3,5 Oxirangruppen pro Molekül.[263]

Des Weiteren wurden die in Abb. 60 aufgeführten vierfunktionellen Festharze XB-4399-3 (**118**) und HP-4710 (**119**) eingesetzt. Generell werden tetrafunktionelle EP-Harze in Mischung mit difunktionellen Harzen eingesetzt um die Materialeigenschaften, wie die thermische Beständigkeit zu verbessern bzw. die Wasseraufnahme zu verringern.[40] HP-4710 (**119**) basiert auf Naphthalin und ähnelt dem bereits in Abb. 6 auf S. 6 aufgeführten Harz HP-4770, das aber nur zwei Oxiranringe pro Molekül trägt. Es wurde gezeigt, dass durch die anionische Homopolymerisation von HP-4710 (**119**) hohe T_g s von 300°C erreicht werden.[264] Daher wurde auch dieses vielversprechende EP-Harz in die Untersuchungen einbezogen.

Für diese Untersuchungen wurden unter erneuter Anwendung des bereits zuvor eingesetzten Härtingsregimes Platten für DMA- und K_{IC} -Messungen angefertigt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 61 und Abb. 62 sowie in Tabelle 6 zusammengefasst. Links in den Abbildungen sind jeweils die bereits zuvor ermittelten Werte für das reine aus DGEBA (**5**) und M-DEA (**30**) bestehende EP-System aufgeführt. Nach Austausch von 30% DGEBA gegen D.E.N. 438 (**116**) (im Folgenden als DEN 30 bezeichnet) kam es wie erwartet zu einer Steigerung der T_g , aber nur um etwa 7°C.

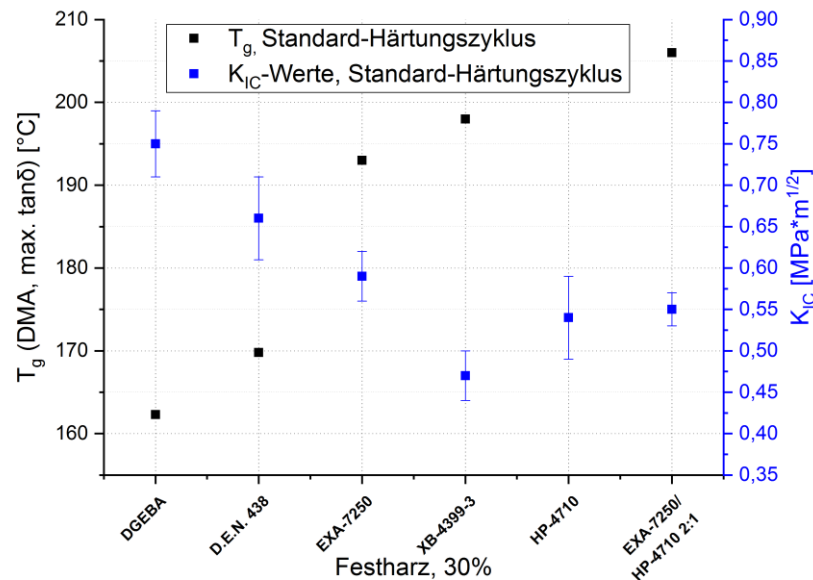


Abb. 61: Vergleich der Glasübergangstemperaturen und K_{IC} -Werte des EP-Systems bestehend aus DGEBA (**5**) und M-DEA (**30**), unter Zugabe von 30% (Harzanteil) verschiedener EP-Festharze.

Aufgrund der höheren Vernetzungsdichte fällt der K_{IC} -Wert auf 0,66 MPa m^{1/2} ab, bei gleichzeitiger Steigerung des E-Moduls von 1604 MPa auf 1835 MPa. Dies stimmt mit den Erkenntnissen aus der Literatur überein. [198, 260] Die Zugabe von EXA-7250 (**117**) (EXA 30) bewirkt eine deutlich höhere Zunahme der T_g . Der erreichte Wert von 193°C entspricht den üblichen Anforderungen für solche Systeme. Der K_{IC} -Wert liegt mit 0,59 MPa m^{1/2} noch im gewünschten Bereich. Gleichzeitig steigt das E-Modul auf 2145 MPa. Auffallend ist, dass EXA-7250 (**117**) ebenso wie D.E.N. 438 (**116**) zwar ebenfalls ein Phenolnovolak-Epoxidharz (**6**) ist, aber sich die T_g s stark unterscheiden. Dies lässt sich gut mit den in Abb. 60 dargestellten unterschiedlichen chemischen Strukturen der beiden Festharze erklären. EXA-7250 (**117**) basiert nicht auf dem Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd, sondern auf dem von Phenol mit dem Salicylaldehyd (**140**), welcher einen stärkeren sterischen Einfluss hervorruft. Somit haben die Teilstrukturen dieses EP-Harzes eine geringere Bewegungsfreiheit, was zu höheren T_g s führt. Daher wurde diese Formulierung, welches das Harz Exa-7250 (**117**) als Bestandteil beinhaltet, für weitere rheologischen Untersuchungen ausgewählt. Die Mischungen mit den höherfunktionellen Harzen XB-4399-3 (**118**) (XB 30) und HP-4710 (**119**) (HP 30) sowie eine Mischung aus EXA-7250 (**117**) mit HP-4710 (**119**) (2 zu 1) zeigten einen weiteren Anstieg der T_g und des E-Moduls (außer für XB 30), bedingt durch die höhere Funktionalität dieser EP-Harze. Bei HP-4710 (**119**) sorgt zudem seine starre Struktur für hohe T_g - und E-Modul-Werte. Mit diesen Mischungen wird eine höhere Vernetzungsdichte erzielt, was aber wiederum zu einem Abfall der K_{IC} -Werte unter den festgelegten Mindestwert führt.

Um ein weiteres geeignetes EP-System aufzufinden, wurden zusätzliche Untersuchungen bei einem auf 20% verringerten Anteil von EXA-7250 (**117**) (EXA 20) bzw. HP-4710 (**119**) (HP 20)

durchgeführt. Hingegen erfolgten keine weiteren Versuche mit D.E.N. 438 (116) und XB-43999-3 (118) wegen der zu geringen T_g - bzw. K_{IC} -Werte. Die Ergebnisse sind in Abb. 62 zusammengefasst. Es wurde festgestellt, dass bei einem auf 20% gesenkten Anteil von EXA-7250 (117) die T_g etwa 10°C unter den gewünschten Mindestwert sinkt, der K_{IC} -Wert hingegen den erforderlichen Wert um 0,06 MPa m^{1/2} übertrifft.

Verwendet man statt dem Standard-DGEBA (5) seine destillierte, monomere Variante (siehe Kapitel 3.1, ab S. 5), so wird die T_g um fast 20°C auf 199°C erhöht. Da monomeres DGEBA (n=0) (5)

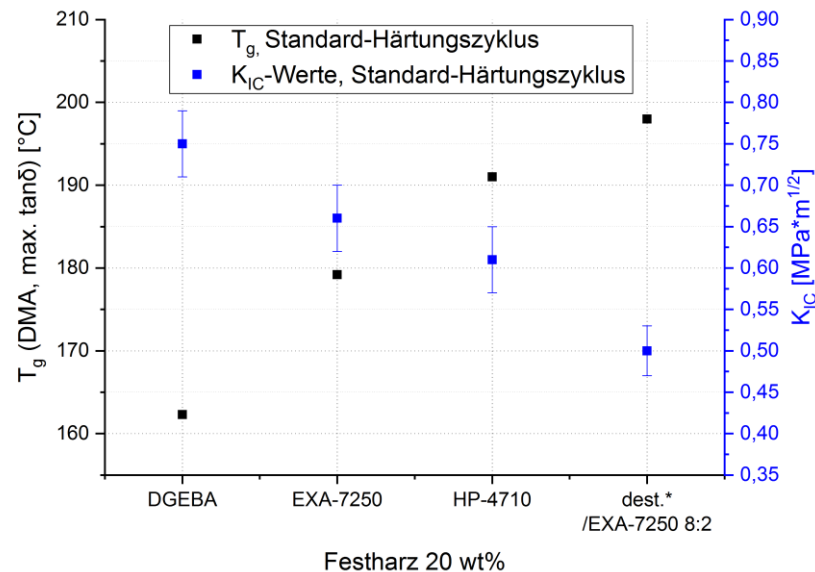


Abb. 62: Vergleich der Glasübergangstemperaturen und K_{IC} -Werte des aus DGEBA (5) und M-DEA (30) bestehenden EP-Systems; bei Zugabe von 20% (Harzanteil) verschiedener EP-Festharze.

lediglich zwei Etherbrücken im Vergleich zur Standardvariante (n=0,2) enthält, ist es weniger flexibel. Nach der Härtung ist zudem der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Vernetzungspunkten etwas niedriger. Wie schon von Pearson *et al.* beschrieben worden ist, bedeutet dies, dass bei sinkender Molmasse des DGEBA-Harzes (5) (sinkendes n, bis n = 0) die T_g des gehärteten Systems steigt.[257] Jedoch führt der geringere Abstand zwischen den Vernetzungspunkten nicht nur zur Erhöhung der T_g , sondern auch zu einer gesenkten Bruchzähigkeit,[8, 21, 242] was durch den hier gefundenen Abfall des K_{IC} -Wertes von 0,66 auf 0,5 MPa m^{1/2} bestätigt wird. Alle Arbeiten mit dest. DGEBA (5) wurden jedoch wegen dessen Kristallisationsneigung eingestellt, die auch in Harzmischungen noch deutlich auftrat.

Als letzte Probe wurde die Mischung von DGEBA (5) mit 20% HP-4710 (119) (HP 20) untersucht. Im Vergleich zum Einsatz von 30% (HP 30) fällt die T_g um über 10°C, erreicht aber den gewünschten Wert von etwa 190°C. Zudem wurde eine Zunahme des K_{IC} -Werts, bedingt durch die geringere Vernetzungsdichte, von etwa 0,55 auf 0,61 MPa m^{1/2} festgestellt, bei gleichzeitigem Absinken des E-Modul um über 200 MPa.

Rheologisches Verhalten und Vergleich der Ergebnisse

Das rheologischen Verhalten der favorisierten EP-Systeme EXA 30 und HP 20 wurde bei der Injektionstemperatur von 90°C untersucht und mit den Systemen HP 30 und XB 30 verglichen. Die

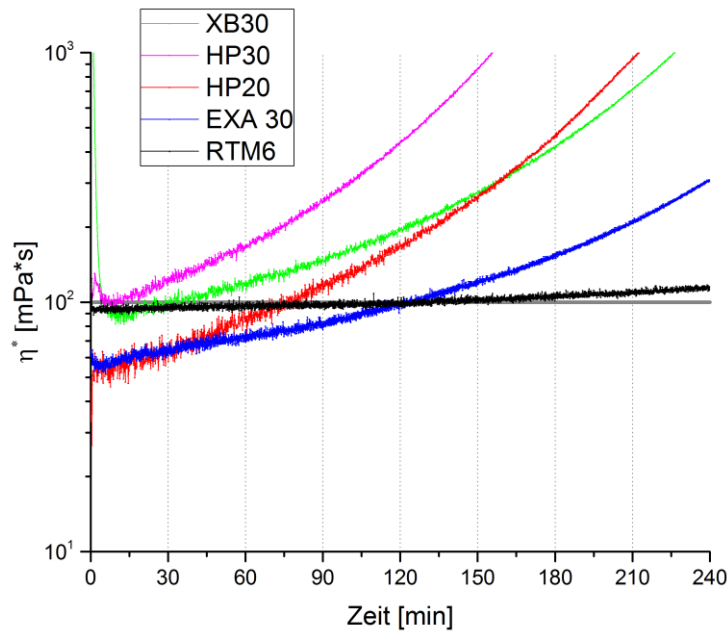


Abb. 63: Isothermer Viskositätsverlauf bei 90°C von XB 30, HP 30, HP 20 und EXA 30 im Vergleich zu RTM 6.

Viskositätsverläufe sind in Abb. 63 dargestellt und alle Messwerte (T_g , K_{IC} , E-Modul und rheologische Parameter) in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Systeme XB 30 und HP 30 weisen bereits zu Beginn der Messung vergleichsweise hohe Viskositäten von etwa 100 mPa*s auf. Die beiden zuvor favorisierten Systeme HP 20 und EXA 30 haben deutlich niedrigere Anfangsviskositäten als RTM 6. Der Zusatz von HP-4710 (**119**) führt zu

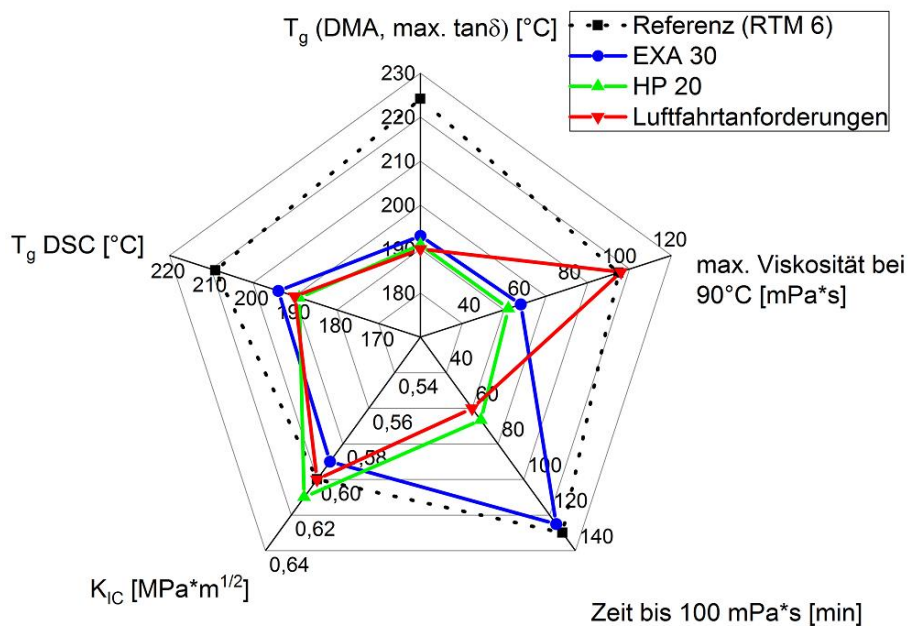


Abb. 64: Parameter der ausgewählten Basissysteme EXA 30 und HP 20 im Vergleich zu RTM 6 und luftfahrtspezifischen Anforderungen an EP-Systeme.

einem stärkeren Anstieg der Viskosität als der von EXA-7250 (117), weshalb für weitere Untersuchung das System EXA 30 ausgewählt wurde. In Abb. 64 sind die ermittelten Materialparameter für beide Systeme gemeinsam mit den entsprechenden Werten für RTM 6 und den luftfahrtspezifischen Anforderungen aufgeführt. Generell werden alle üblichen Materialparameter erfüllt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Messwerte aus den DMA-, DSC- K_{IC} -Messungen sowie den rheologischen Untersuchungen.

System	T_g (max. $\tan\delta$) ± 2 [°C]	T_g (DSC) ± 2 [°C]	K_{IC} [MPa $m^{1/2}$]	E-Modul [MPa] $\pm 6,5 \%$	Anfangsviskosität $ \eta^* _{90^\circ C}$ ± 5 [mPa*s]	Zeit bis 100 mPa*s bei 90°C \pm 1 [min]
RTM 6	224	208	0,59 \pm 0,04	2529	99	129
EXA 30	193	194	0,59 \pm 0,03	2145	55	124
HP 20	191	189	0,61 \pm 0,04	1924	53	76
HP 30	203	199	0,54 \pm 0,05	2168	99	10
XB 30	197	196	0,47 \pm 0,03	1728	90	33
Dest. DGEBA /EXA-7250 8:2 (= Dest. Exa 20)	199	201	0,5 \pm 0,02	2184	43	300
EXA-7250/ HP-4710 2:1 (70% DGEBA)	206	200	0,55 \pm 0,02	2273	60	-
80% DGEBA, 20% HP- 4210, DDS + M-DEA 1:1 (= Exa 20 Mix)	172, 195	184, 203	0,57 \pm 0,03	1513	-	-

4.1.2. Untersuchungen zur EP-Formulierung und dem gehärteten System EXA 30

Nach den umfangreichen Untersuchungen, bei denen sich das System EXA 30, welches aus 70% DGEBA (5), 30% EXA-7250 (117) und dem Härter M-DEA (30) besteht, als erfolgversprechend erwiesen hatte, wurden dessen Härtungskinetik, isotherme Viskositätsverläufe bei verschiedenen Temperaturen, Lagerstabilität, Wasseraufnahme und das Verhalten beim üblichen Härtungsprogramm untersucht und mit den entsprechenden Ergebnissen von RTM 6 verglichen.

4.1.2.1. Untersuchung der Kinetik von EXA 30 im Vergleich zu RTM 6 mittels DSC

Wie bereits in Kapitel 3.5 ab S. 38 dargelegt worden ist, lässt sich mittels DSC-Messungen die Härtungskinetik detailliert untersuchen. Es wurde das ausgewählte Systems EXA 30 dynamischen und isothermen DSC-Messungen unterzogen. Zum Vergleich wurden auch entsprechende Untersuchungen mit RTM 6 durchgeführt. Der Härtungsprozess wurde mittels modellfreier Kinetik betrachtet. Aus dynamischen DSC-Messungen kann mittels der Kissinger-Gleichung,[265] Formel 5, der präexponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E_α der Härtungsreaktion ermittelt

werden. Hierfür werden $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ gegen $\frac{1}{T_p}$ aufgetragen. E_α wird aus der Steigung der erhaltenen Geraden und A aus dem y-Achsenabschnitt erhalten. Der Parameter β steht in dieser Gleichung für die gewählte Heizrate, T_p für das jeweilige Maximum des Härtungspeaks und R für die universelle

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_p}$$

Formel 9 (Kissinger-Gleichung)[265]

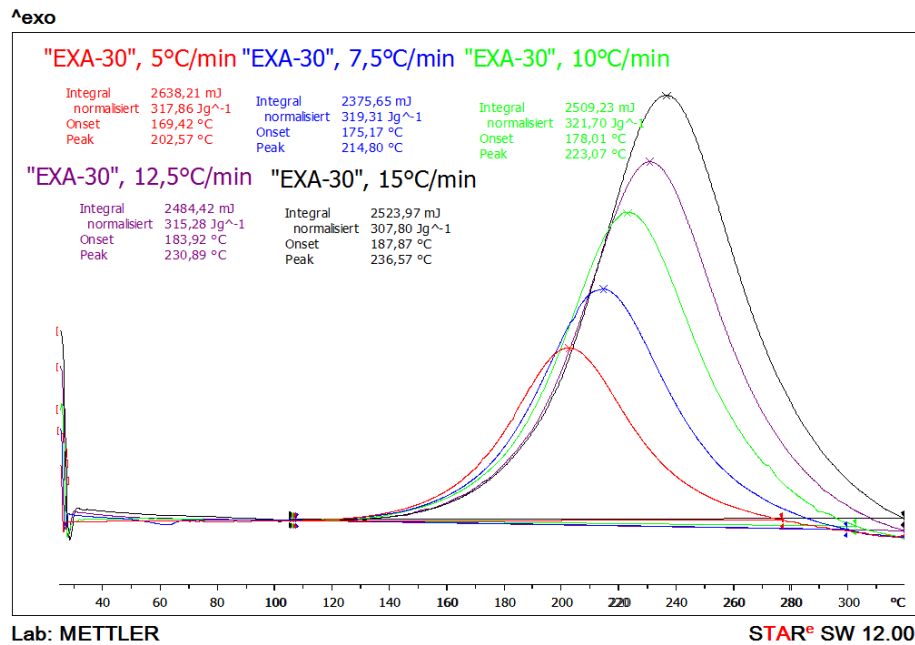


Abb. 65: Dynamische DSC-Messungen des EP-Systems EXA 30 bei verschiedenen Heizraten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_α und des präexponentiellen Faktors A.

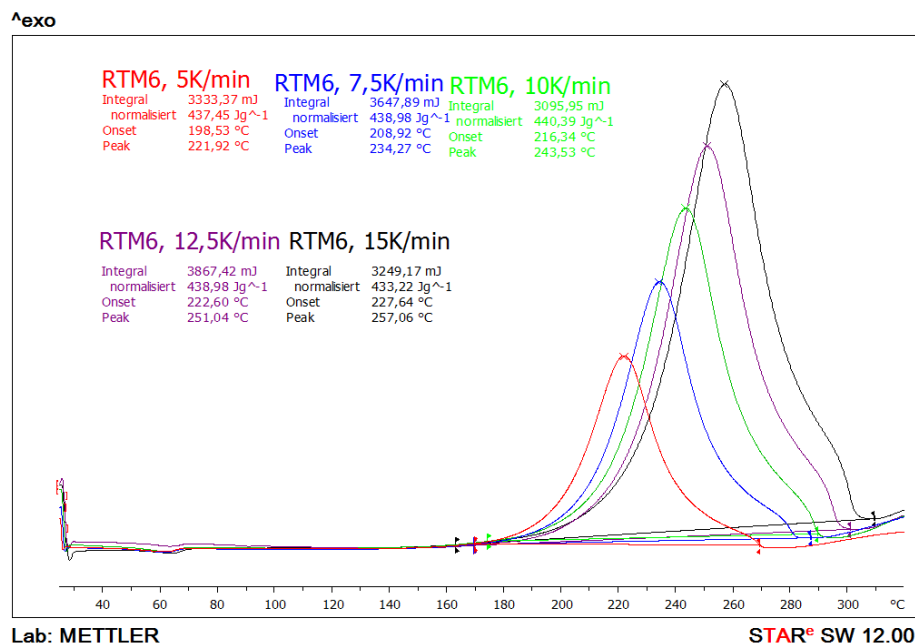


Abb. 66: Dynamische DSC-Messungen des EP-Systems RTM 6 bei verschiedenen Heizraten zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_α und des präexponentiellen Faktors A.

Gaskonstante. In Abb. 65 sind die entsprechenden DSC-Kurven für EXA 30 und in Abb. 66 für RTM 6 dargestellt. Diese Messungen wurden mit Heizraten von 5 – 15°C/min in 2,5°C-Schritten durchgeführt. Die Härtungsreaktion wurde durch einen breiten exothermen Peak charakterisiert, dessen Höhe bei zunehmender Heizrate zunimmt.[233] Das jeweilige Peakmaximum, T_p , verschiebt sich dabei immer weiter zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebung wird dadurch verursacht, dass bei steigenden Heizraten das EP-System erst später auf die Veränderung der Temperatur reagieren kann. Die für RTM 6 erhaltene Reaktionsenthalpie stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.[266] Die Kissinger-Gleichung kann hier angewendet werden, da alle Bedingungen erfüllt werden. In Abb. 67 und Abb. 68 sind die Kissingerauftragungen für EXA 30 und RTM 6 dargestellt. Die Auftragung zeigt die erwartete lineare Abhängigkeit, wobei die Messwerte gut mit den berechneten Werten übereinstimmen.

Es wurden der Achsenabschnitt a und die Steigung b bestimmt, woraus sich nach Formel 10 die Aktivierungsenergie E_α und nach Formel 11 der präexponentielle Faktor A ergeben (siehe Tabelle 7). Die Aktivierungsenergie von EXA 30 ist mit 56,9 kJ/mol etwas niedriger als die von RTM 6 mit 59,5 kJ/mol. Dies spiegelt gut die mittels dynamischer DSC und den rheologischen Messungen festgestellte höhere Reaktivität der auf DGEBA (5) und dem Härter M-DEA (30) basierenden Systeme wider. Die präexponentiellen Faktoren unterscheiden sich hingegen nur geringfügig.

$$E_\alpha = R * b$$

Formel 10

$$\log(A) = \log\left(\frac{e^{-a} * E_\alpha}{R}\right)$$

Formel 11

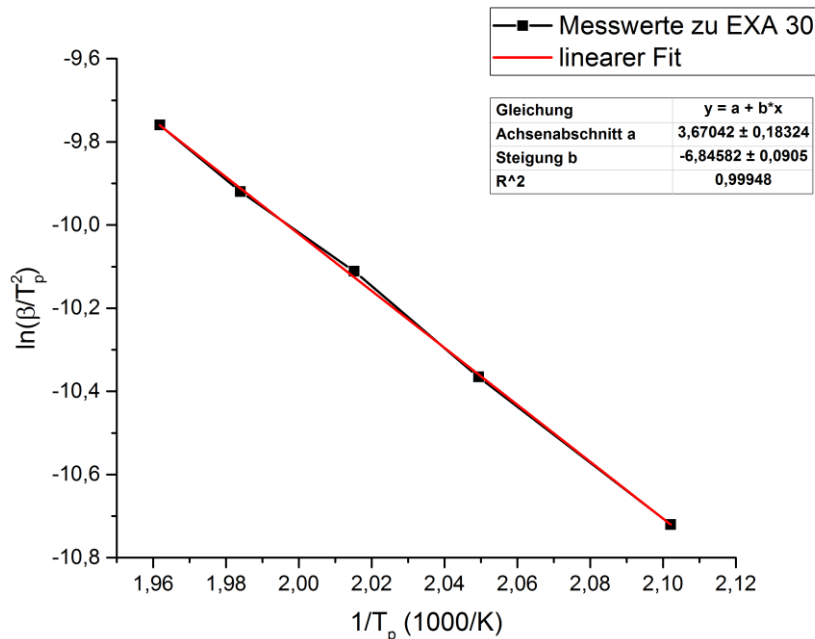


Abb. 67: Kissinger-Auftragung zur Härtungsreaktion von EXA 30.

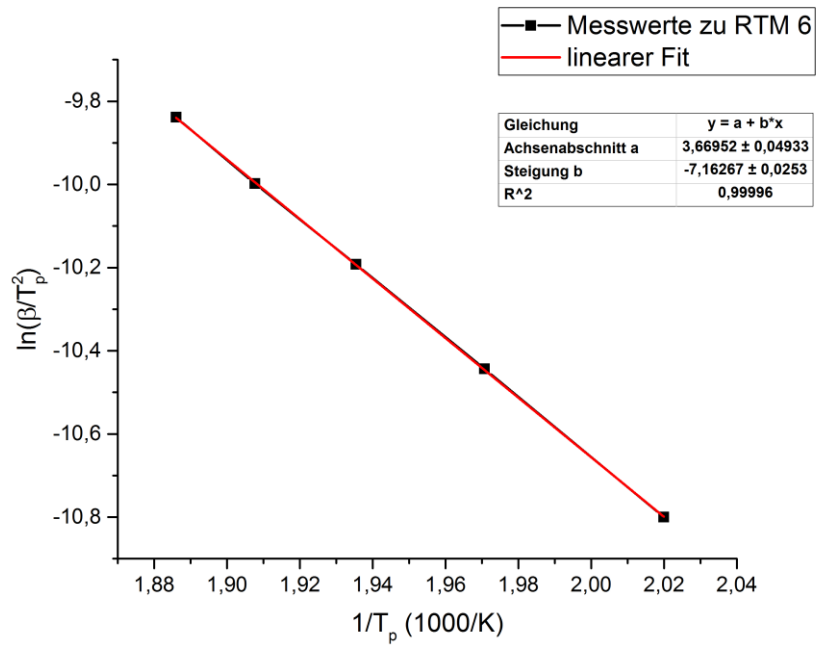


Abb. 68: Kissinger-Auftragung zur Härtungsreaktion von RTM 6.

Tabelle 7: Mittels Kissinger-Auftragung ermittelte Aktivierungsenergie E_α und der präexponentielle Faktor A für EXA 30 und RTM 6.

System	Reaktionsenthalpie H_R [J/g]	Aktivierungsenergie E_α [$\frac{kJ}{mol}$]	präexponentielle Faktor $\log(A)$ [s^{-1}]
EXA 30	316,4	56,9	5,43
RTM 6	437,8	59,6	5,45

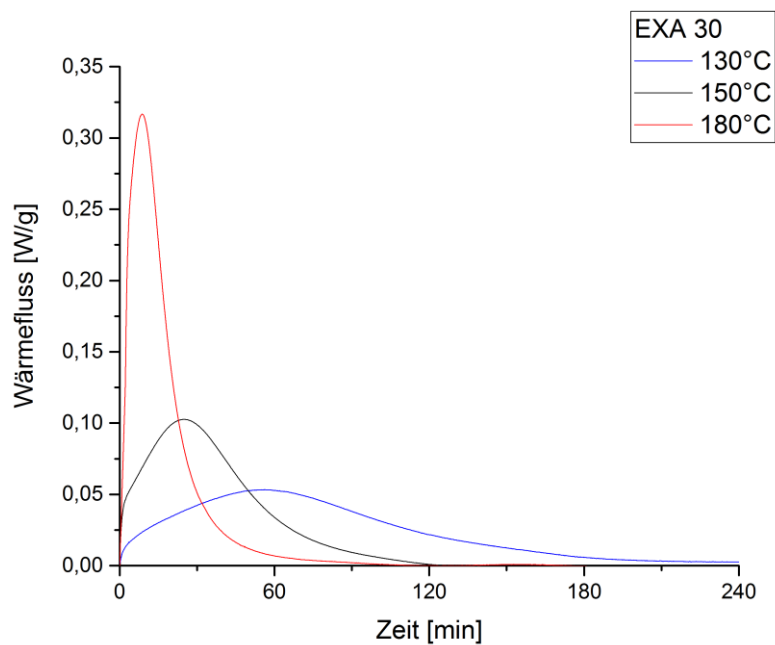


Abb. 69: Isotherme DSC-Messungen zu EXA 30.

Es wurden isotherme DSC-Messungen der ungehärteten Systeme EXA 30 und RTM 6 bei 180°C durchgeführt, da bei dieser Temperatur der abschließende Härtungsschritt stattfindet. Die erhaltenen DSC-Kurven sind in Abb. 69 und Abb. 70 aufgeführt.

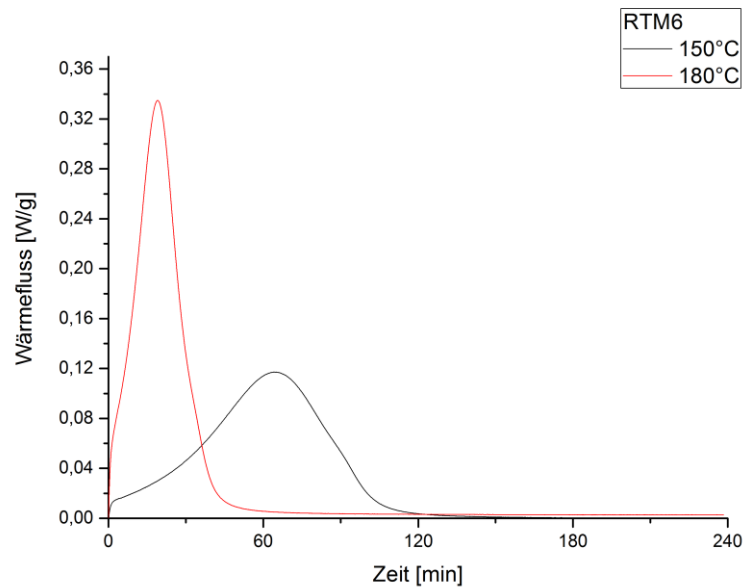


Abb. 70: Isotherme DSC-Messungen zu RTM 6..

Um die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen zu untersuchen wurden zudem isotherme DSC-Messungen bei 150°C und für EXA 30 zusätzlich bei 130°C durchgeführt. Aus den DSC-Kurven wurde mittels Formel 12 der Härtungsgrad α bestimmt. In dieser Formel steht H_R für die Reaktionsenthalpie, die beim vollständigen Härten des flüssigen EP-Systems frei wird und $H(t)$ für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt freigewordene Reaktionsenthalpie; $\frac{dQ}{dt}$ entspricht der Wärmeflussrate und t_f der Zeit bis zum Abschluss der Härtung. Dementsprechend liegt der Wert für α zwischen 0 und maximal 1, wobei 1 einer vollständigen Aushärtung entspricht. Mit

$$\alpha = \frac{H(t)}{H_R} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt}{\int_0^{t_f} \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt} \quad \text{Formel 12 [235]}$$

steigendem Härtungsgrad α erhöht sich die Vernetzungsdichte bis zur vollständigen Härtung des Materials. [233, 235]

In Abb. 71 und Abb. 72 sind die Umsätze bei den verschiedenen Messtemperaturen in Abhängigkeit von der Zeit aufgeführt. Die Messkurven wurden mit dem phänomenologischen Modell nach Kamal und Sourour (Formel 13) welches auch als autokatalytisches Modell bezeichnet wird, [267]

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad \text{Formel 13 (Kamal-Sourour-Modell) [238]}$$

beschrieben. [238] Es ist das für EP-Systeme am häufigsten angewendete Modell, [236] da die meisten Duromere bei ihrer Härtung ein kombiniertes Verhalten aus Reaktion n-ter Ordnung und

Autokatalyse zeigen.[234] In Formel 9 sind k_1 und k_2 temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten, die aus der Arrheniusgleichung gemäß Formel 14 folgen, wobei k_1 die Anfangsreaktivität für $\alpha = 0$ darstellt und k_2 die autokatalytische Beschleunigung der Reaktion

$$k_i = A_i * e^{-E_{a,i}/RT} \quad \text{Formel 14}$$

berücksichtigt. Die Exponenten m und n sind anpassbare, nicht temperaturabhängige Parameter, die für die Reaktionsordnung stehen. In diesem Modell wird von einer autokatalytischen Reaktion ausgegangen. Dies ist bei der Reaktion von Epoxidharzen mit Aminen der Fall, weil die sich bildenden OH-Gruppen die Härtingsreaktion beschleunigen.[234, 268] Der Term $k_2\alpha^m$ beschreibt somit den Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch den Term $(1 - \alpha)^n$ wird auch berücksichtigt, dass bei steigendem Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Dies wird durch die Verringerung der Konzentration der reaktiven Gruppen und der bis zum gelartigen Zustand steigenden Viskosität hervorgerufen.

Das Modell unterscheidet sich von anderen Modellen der n-ten Ordnung, die nicht das Maximum der isothermen Messungen (siehe Abb. 69), beziehungsweise den Wendepunkt in den Umsatzdiagrammen, berücksichtigen.[238]

Wie in Abb. 71 zu erkennen ist, lässt sich das EP-System EXA 30 gut mit dem Kamal-Sourour-Modell beschreiben, das computergestützt numerisch gelöst wurde. Hierbei wurden mit Hilfe der Software „Altaxo“ die Fehlerquadratsummen minimiert. Die simulierten Kurven sind rot bzw. grün gepunktet

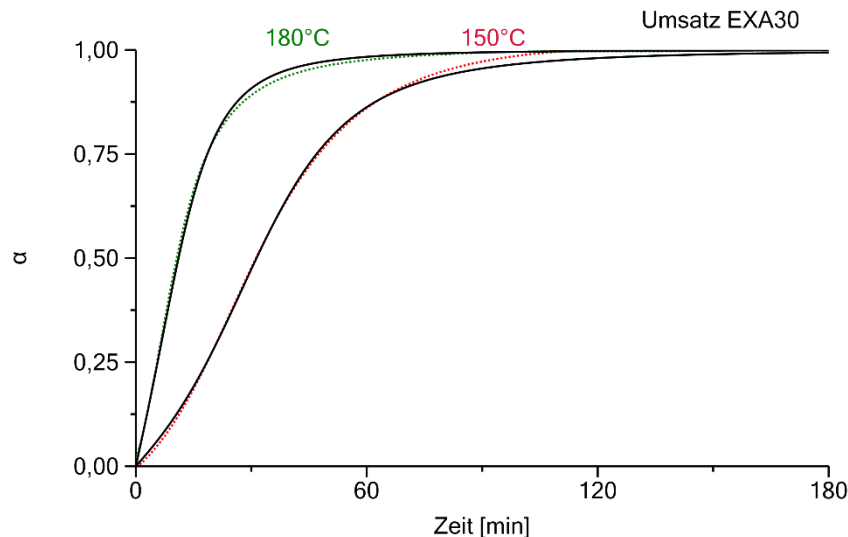


Abb. 71: Umsatz bei der Härtung von EXA 30 in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen; Messwerte in schwarz, simulierte Kurven nach Kamal-Sourour-Modell in rot und grün.

dargestellt, die Messdaten schwarz. Das Härtungsverhalten von RTM 6 wird ebenfalls gut mit diesem Modell beschrieben (siehe Abb. 72). Somit ergaben die Modellierungen, dass das Kamal-Sourour-Modell erfolgreich auf die mittels DSC bestimmten Umsatz-Zeit-Kurven angewendet werden

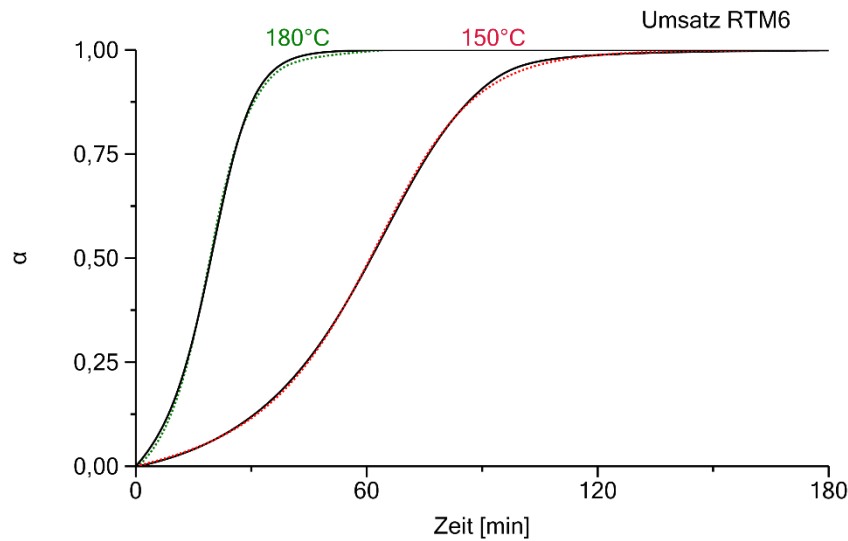


Abb. 72: Umsatz bei der Härtung von RTM 6 in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen; Messwerte in schwarz, simulierte Kurven nach Kamal-Sourour-Modell in rot und grün.

kann. In Tabelle 8 sind die für das Kamal-Sourour-Modell ermittelten kinetischen Parameter zusammengefasst.

Im Vergleich mit den in der Literatur üblicherweise für EP-Systeme ermittelten Werten liegen die hier gefundenen Werte in der erwarteten Größenordnung.[236, 267]

Tabelle 8: Zusammenfassung der ermittelten kinetischen Parameter für das Kamal-Sourour-Modell.

System	M	N	$k_1 [10^{-5} s^{-1}]$	$k_2 [10^{-5} s^{-1}]$	$E_{A,1} [\frac{kJ}{mol}]$	$E_{A,2} [\frac{kJ}{mol}]$
EXA 30	1,36	1,40	261717	5,78	74,3	28,5
RTM 6	1,31	1,06	2694	31,51	48,5	26,9

4.1.2.2. Vergleich des rheologischen Verhaltens von EXA 30 und RTM 6 bei unterschiedlichen Temperaturen

Da mit dem System EXA 30 vielversprechende Ergebnisse erhalten worden waren, wurden weitere isotherme Untersuchungen der Viskosität bei 90°C, 120°C und 140°C durchgeführt und die Ergebnisse mit denen von RTM 6 verglichen. Die Viskositätsverläufe sind in Abb. 73 dargestellt und die Anfangsviskositäten sowie die Zeit bis zum Erreichen einer Viskosität von 100 mPa*s in Tabelle 9 zusammengestellt.

Im Vergleich zu RTM 6 ist beim System EXA 30 ein deutlich schnellerer Anstieg der Viskosität zu erkennen, was aufgrund der schon vorher durchgeführten rheologischen Untersuchungen, der DSC-Messungen und der ermittelten kinetischen Daten zu erwarten war. Beide Systeme erreichen bei 90°C die üblicherweise maximal zulässige Viskosität von 100 mPa*s etwa zeitgleich. EXA 30 hingegen weist bis zu diesem Zeitpunkt deutlich niedrigere Viskositäten auf und zeigt somit ein besseres

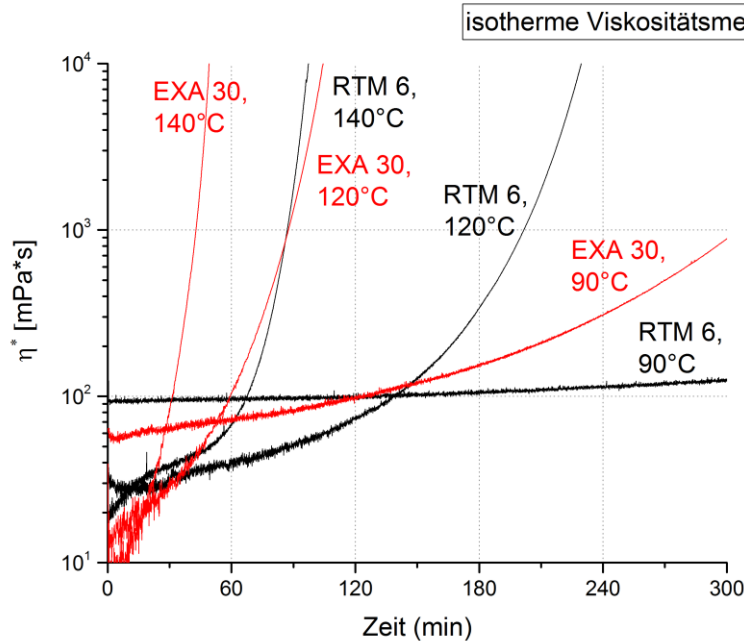


Abb. 73: Isotherme Viskositäten von EXA 30 und RTM 6 bei 90°C, 120°C und 140°C im Vergleich.

Injektionsverhalten. Wurde die Temperatur auf 120°C bzw. 140°C erhöht, machte sich ein deutlicher Unterschied in den Viskositätsverläufen bemerkbar. EXA 30 erreichte die für den Injektionsprozess üblicherweise maximal zulässige Viskosität etwa doppelt so schnell wie RTM 6. Auch bei 120°C bzw. 140°C liegen die Anfangsviskositäten von EXA 30 unter denen von RTM 6. Somit zeigten die rheologischen Untersuchungen, dass ein mit EXA 30 bei 90°C durchgeführter Injektionsprozess Vorteile gegenüber einem solchen Injektionsprozesses mit RTM 6 aufweist. Bei Temperaturen über 90°C hat hingegen RTM 6 ein besseres Injektionsverhalten.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Anfangsviskositäten und der Zeit bis zum Erreichen von 100 mPa*s für EXA 30 und RTM 6 bei 90°C, 120°C und 140°C.

System	Anfangsviskosität $ \eta^* _{\tau \pm 5} \text{ [mPa*s]}$	Zeit bis 100 mPa*s $\pm 1 \text{ [min]}$
RTM 6, 90°C	99	129
EXA 30, 90°C	55	124
RTM 6, 120°C	30	139
EXA 30, 120°C	14	59
RTM 6, 140°C	20	67
EXA 30, 140°C	8	32

4.1.2.3. Rheologisches Verhalten und Härtingsgrad beim gewählten Härtingsprogramm

Nach den umfassenden rheologischen und kinetischen Untersuchungen wurde das Verhalten des ausgewählten Systems EXA 30 während des gewählten Härtingsregimes untersucht. Hierfür wurde der Viskositätsverlauf mittels Rheometer sowie der Umsatz mittels DSC während des gängigen Härtingsregimes betrachtet. Anfänglich wurde die Temperatur eine Stunde bei 90°C gehalten, um die

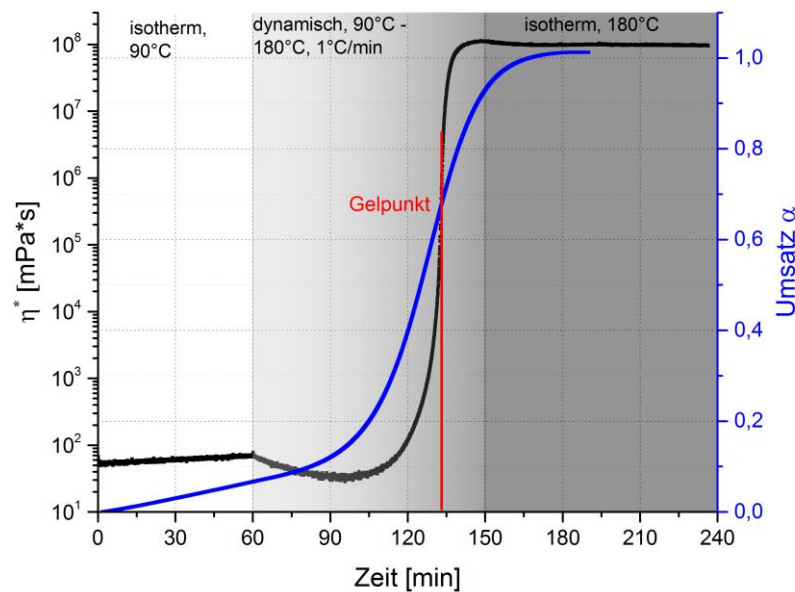


Abb. 74: Viskositätsverlauf und Umsatz des EP-Systems EXA 30 während des ausgewählten Härtingsregimes.

Injektionszeit zu simulieren. Hiernach wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 180°C erhöht. Diese Temperatur wurde anschließend zwei Stunden gehalten. Die Messkurven für den Viskositätsverlauf sowie die Umsatzkurve sind in Abb. 74 dargestellt. Die Untersuchungen ergaben, dass während der ersten Stunde, in der die isotherme Messung bei 90°C durchgeführt wurde, die Viskosität von 55 auf 70 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ansteigt, aber noch nicht die gewählte maximale Injektionsviskosität von 100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ erreicht und der Umsatz kontinuierlich bis auf etwa 7% ansteigt. Anschließend wurde die Temperatur im Verlauf von 90 min auf 180°C erhöht, wobei zunächst eine Verminderung der Viskosität des EP-Systems festgestellt wurde, weil zum Anfang des Aufheizprozesses die temperaturbedingte Viskositätsniedrigung überwiegt, bis nach insgesamt 94 min (24 min seit Beginn der Aufheizphase) ein Viskositätsminimum von etwa 30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ erreicht ist. Bemerkenswert ist, dass ab 73 min ein schnelleres Ansteigen des Umsatzes festgestellt wurde, der zum Zeitpunkt des Viskositätsminimums bereits bei 29% liegt. Ab diesem Zeitpunkt stieg die Viskosität wieder an, während sich der Umsatz weiterhin erhöhte. Erst nach etwa 120 min (damit 1h seit Beginn der Temperaturerhöhung) begann die Viskosität wesentlich schneller anzusteigen. Der Umsatz lag bereits bei etwa 60%. Nach 130 min erreichte das EP-System bei einem Umsatz von 70% schließlich den Gelpunkt.

Diese Feststellungen lassen sich gut mit der chemischen Natur der ablaufenden Reaktion in Einklang bringen. Es handelt sich um eine Stufenwachstumsreaktion. Zu Beginn entstehen viele kleine Fragmente und beim Fortschreiten der Reaktion Oligomere.^[269] Diese erhöhen die Viskosität zunächst nicht stark. Erst bei höheren Umsätzen kommt es zur Ausbildung größerer Ketten und schließlich im Bereich des Gelpunkts zur Entstehung eines durchgängigen Netzwerkes, was eine starke Viskositätssteigerung nach sich zieht.

4.1.2.4. Lagerstabilität des ungehärteten Systems EXA 30 bei -18°C und RT, HOT-WET-Lagerungs-Eigenschaften und thermische Stabilität gehärteter Proben

Die Lagerstabilität des Systems EXA 30 wurde nach den vorherigen umfassenden Untersuchungen detailliert untersucht. Hierfür wurde zum einen das frisch formulierte System unter definierten Bedingungen gelagert und zwischenzeitlich untersucht und zum anderen gehärtete Proben bei erhöhter Temperatur in Wasser gelagert, um ihre Wasseraufnahme untersuchen zu können.

Lagerung ungehärteter Proben unter Normklima

Ein Teil des frisch angesetzten 1K-Systems (Harze und Härter liegen gemischt vor) wurde bei -18°C und ein weiterer Teil unter Normklima (23°C, 50% rel. Luftfeuchte) gelagert. Im Verlauf der Lagerung wurden Proben entnommen und diese mittels DSC-Messungen und rheologischen Messungen untersucht, um die Lagerstabilität zu beurteilen und eine beginnende Härtung festzustellen.

Die Ergebnisse dieser rheologischen Messungen sind in Abb. 75 dargestellt. Die erhaltenen Viskositätskurven zeigen, dass das rheologische Verhalten durch eine gekühlte Lagerung bei -18°C nicht nennenswert beeinflusst wird. Wie zu erkennen ist, erreichte die gelagerte Probe etwa zwei Minuten vor der nicht gelagerten Probe die üblicherweise maximal zulässige Injektionsviskosität von 100 mPa*s. Im Rahmen des Fehlers ($\pm 1^\circ\text{C}$) unterscheiden sich die beiden Proben in ihrem Verhalten also nicht. Die gekühlte Probe musste vor der Messung zunächst aufgetaut werden, wodurch ebenfalls dieser minimale Unterschied zu erklären ist.

Werden Proben bei RT (Normklima) gelagert, so zeigt sich ein vollkommen anderes Injektionsverhalten. Bereits nach 12 Stunden Lagerung unter diesen Bedingungen wurde ein messbarer Unterschied gefunden. Der Viskositätswert von 100 mPa*s wurde bereits nach 112 min erreicht, was einem Unterschied von 12 Minuten entspricht. Die Differenz ist somit nicht mehr durch Messfehler zu erklären. Nach 36 h Lagerung bei RT (Normklima) sank dieser Wert weiter auf 104 min ab, nach 7 Tagen Lagerung lag die Anfangsviskosität bereits bei 119 mPa*s und nach 14 Tagen bei 1335 mPa*s.

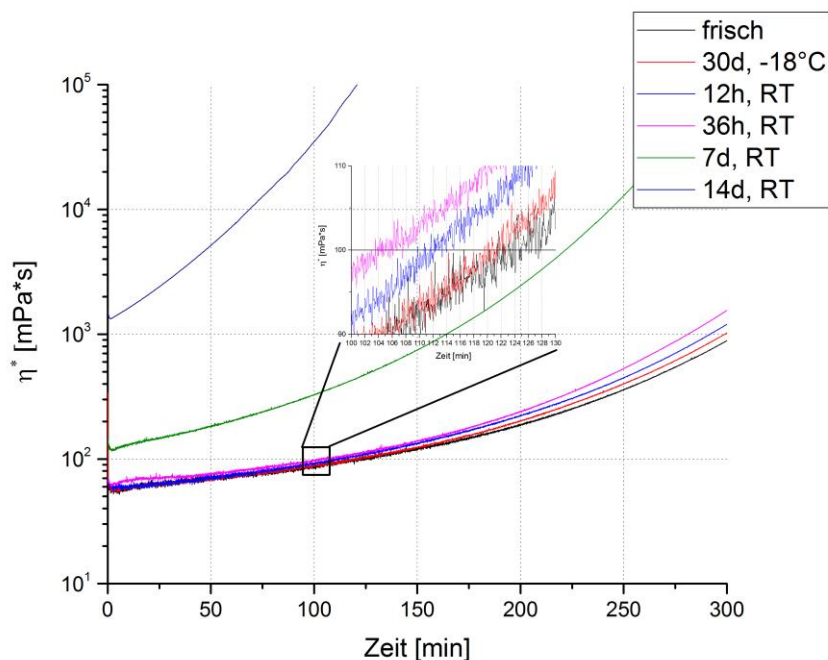


Abb. 75: Injektionsverhalten von EXA 30 bei 90°C nach Lagerung bei -18°C oder unter Normklima.

Somit wurde festgestellt, dass eine Lagerung bei -18°C keinen Einfluss auf das rheologische Verhalten von EXA 30 hat, jedoch bei einer Lagerung bei RT bereits nach 12 – 36 Stunden eine Verschlechterung des Injektionsverhaltens auftritt. Daher sollte das vorgemischte System EXA 30 nur unter Kühlung längere Zeit gelagert werden, um das Injektionsverhalten nicht negativ zu beeinflussen.

Anschließend wurden noch weitere DSC-Messungen zur Untersuchung der Härtung nach einer 7- und 14-tägigen Lagerung unter Normklima durchgeführt, wobei die erhaltenen Kurven in Abb. 76 gezeigt sind. Diese Messungen ergaben, dass sich das Maximum des Härtungspeaks nach 7 Tagen Lagerung um etwa 4°C zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Zudem sinkt die bei der Reaktion freiwerdende Härtungswärme und die Onset-Temperatur der Reaktion um etwa 13°C . Dies ist nach 14 Tagen noch stärker ausgeprägt. Die Onset-Temperatur sinkt insgesamt um 30°C , das Peakmaximum um 12°C . Somit liegt keine lineare Veränderung der Härtungs-Parameter vor, sondern diese verändern sich mit zunehmender Lagerungszeit immer schneller. Dieses Verhalten resultiert aus der bereits erläuterten Eigenbeschleunigung während des Härtungsprozesses von EP-Systemen. Nach dem Beginn der Härtung beschleunigt sich diese immer stärker mit der Zeit. Eine dreimonatige Lagerung bei -18°C beeinflusst das System hingegen nicht bzw. nur minimal.

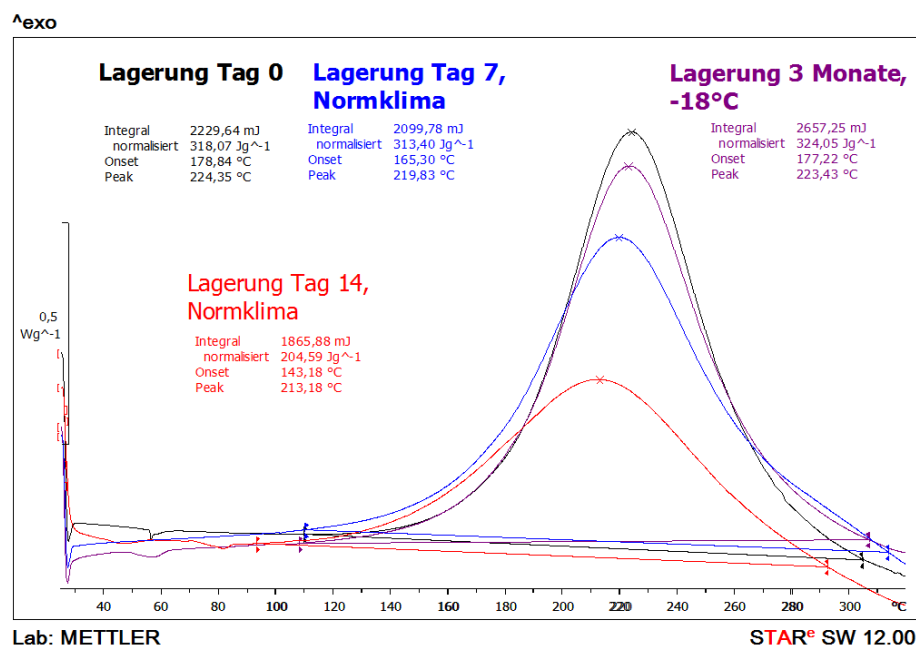


Abb. 76: DSC-Messungen von unter Normklima gelagerten EXA 30-Proben.

Diese mittels Rheologie und DSC-Messungen festgestellte, anfänglich langsame und dann immer schneller stattfindende Härtung lässt sich gut mit den in der Literatur aufgeführten Erkenntnissen, beispielsweise von Shim *et al.*, erklären. Demzufolge läuft die Reaktion zwischen Harz und Härter zunächst äußerst langsam ab, was auf die geringe Reaktivität bei RT zurückzuführen ist. Jedoch beschleunigt sich die ablaufende Härtung mit zunehmender Lagerdauer, weil die bei der Härtung gebildeten OH-Gruppen als Katalysator für die Härtungsreaktion wirken, wodurch sich das System somit selbst immer stärker beschleunigt. [268]

HOT-WET-Lagerung von gehärteten Proben

Wie in Abschnitt 3.6, S. 43 bereits dargelegt wurde, haben Feuchtigkeit sowie Wasser, welches in das gehärtete EP-System eingelagert ist, einen Einfluss auf die Materialparameter, wie beispielsweise die T_g . Es ist daher wichtig die Aufnahmeraten der Feuchtigkeit zu kennen, um auch das Langzeitverhalten des Materials im Einsatz abzuschätzen.

Um diesen Einfluss zu untersuchen wurden Proben zwei Wochen bei 70°C in destilliertem Wasser gelagert und die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Zeit sowie der Diffusionskoeffizient bei dieser Temperatur bestimmt.

$$\% \text{ Wasseraufnahme} = \frac{(W - W_d)}{W_d} * 100\% \quad \text{Formel 15 [247]}$$

Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgte nach Formel 15, in der W die Masse der feuchten und W_d die Masse der trockenen, wasserfreien Probe ist. Die Wasseraufnahme wurde zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt, woraus sich die Wasseraufnahmekurven in Abb. 77 ergeben.

Die Wasseraufnahmekurven zeigen, dass nach etwa zwei Tagen (etwa $6 \text{ h}^{1/2}$) der Großteil des Wassers aufgenommen worden ist. Danach wird nur noch geringfügig Wasser aufgenommen, was gut an der Abflachung der Kurve zu erkennen ist. In der Literatur beschriebene Studien ergaben ein ähnliches

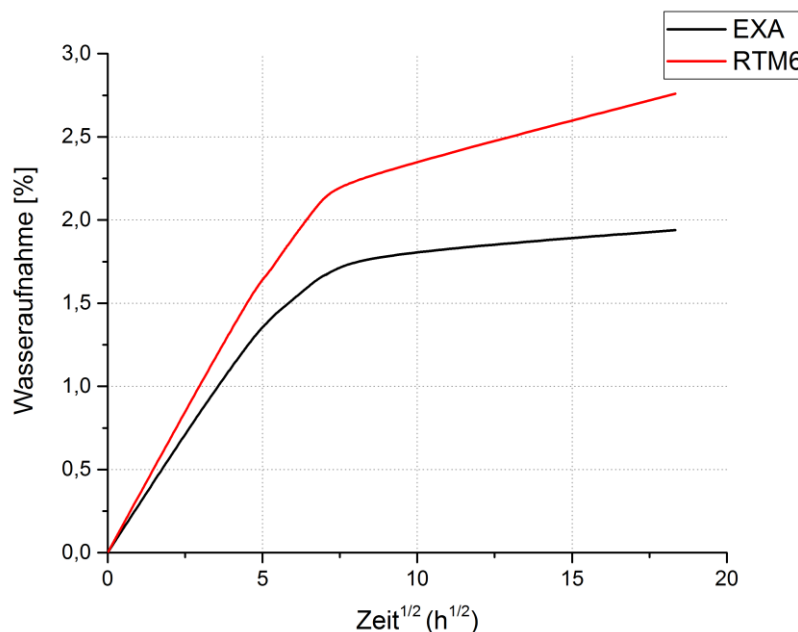


Abb. 77: Wasseraufnahme der beiden Systeme RTM 6 und EXA 30 bei 70°C in Wasser im Verlauf von 14 Tagen.

Verhalten hinsichtlich der Wasseraufnahme.[246-248] Wie bereits in Abschnitt 3.6, S. 43, erwähnt worden ist, kann Wasser durch Diffusion in die EP-Matrix eindringen und interagiert mit den hydrophilen Strukturen im Netzwerk über Wasserstoffbrückenbindungen. Nach 14 Tagen erhöht sich die Wasseraufnahme nicht mehr weiter, weil das System dann gesättigt ist. Die Untersuchungen ergaben, dass das Epoxidharzsystem EXA 30 mit etwa 2% weniger Wasser als RTM 6 (etwa 2,8%) aufgenommen hat. Eine Erklärung liefert die chemische Struktur des bei RTM 6 eingesetzten Epoxidharzes (siehe Abb. 11, S. 11). Im Gegensatz zum Harzgemisch EXA 30 beinhaltet RTM 6 je Molekül zwei zusätzliche tertiäre Aminogruppen. Diese zusätzlichen Aminogruppen bewirken, dass

Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen mit diesen wechselwirken kann, wodurch die Hydrophilie der Matrix insgesamt erhöht wird.[247] Zudem ergaben Untersuchungen von Jawitz *et al.*, dass Mischungen von höherfunktionellen mit difunktionellen EP-Harzen die Wasseraufnahme verringern, wobei dies proportional zur zugesetzten Menge der höherfunktionellen Harze ist.[40]

Die Untersuchungen ergaben, dass die Wasseraufnahme anfangs nach dem zweiten Fick'schen Gesetz abläuft, also die Auftragung der Wassermenge gegen $t^{1/2}$ eine Gerade ergibt. Aufgrund dieses Verhaltens lässt sich mit den ermittelten maximalen Wasseraufnahmewerten der Diffusionskoeffizient D über Formel 16 für jedes System errechnen. Wäre bei dieser Art von Auftragung kein anfängliches lineares Verhalten gegeben, so würde eine nicht Fick'sche oder auch anormale Diffusion vorliegen und die Formel 16 wäre nicht anwendbar.[246, 247]

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{h}{M_m} \right)^2 \left(\frac{M_{t2} - M_{t1}}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad \text{Formel 16 [246, 247]}$$

In dieser Formel steht h für die Probendicke, M_m für die zuvor bestimmten maximalen Wasseraufnahmewerte, t für die Zeit und M_t für die Wasseraufnahme zum Zeitpunkt t . Die Formel hat nur Gültigkeit im linearen Bereich der Messkurven, der sich gemäß Literaturangaben bis etwa 60% der maximalen Wasseraufnahme erstreckt,[246] was bei den hier ermittelten Wasseraufnahmewerten ebenfalls gegeben ist. Die mittels Formel 12 ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 10 zusammengestellt. EXA 30 hat einen höheren Wert als RTM 6, wobei der Unterschied nicht groß ist und den Bereich der Messwertschwankungen nur wenig übertrifft.

Tabelle 10: Ermittelte Diffusionskoeffizienten und maximale Wasseraufnahme nach HOT-WET-Lagerung.

System	Temperatur [°C]	Max. Wasseraufnahme M_m [%]	Diffusionskoeffizient D ± 6 [10 ⁻⁷ mm ² /s]	T [d]
RTM 6	70	2,82	31,2	14
EXA 30		1,94	43,9	

Thermische Stabilität des Systems EXA 30 im Vergleich zu RTM 6

Gehärtete Proben von EXA 30 sowie RTM 6 wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) unter Stickstoffatmosphäre untersucht. In Abb. 78 sind die für beide Systeme erhaltenen Thermogramme dargestellt und in Tabelle 11 sind die aus den TGA-Kurven erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst. Die Kurven zeigen, dass es bei RTM 6 bis etwa 300°C und bei EXA 30 bis etwa 350°C zu keiner Gewichtsveränderung kommt. Ab etwa 300°C beginnt RTM 6 sich abzubauen, eine Masseabnahme von 5% ist bei 348°C eingetreten, was gut mit Literaturwerten übereinstimmt.[39, 155] Die Massenabnahme von 5% wird bei EXA 30 erst bei 377°C erreicht. Nach Beginn des Zerfalls findet dieser bei beiden Systemen in einem Schritt statt.

Die höhere thermische Stabilität des Systems EXA 30 war zunächst nicht zu erwarten, da in der Literatur häufig für TGMDA-basierte Systeme eine höhere thermische Stabilität als für DGEBA-basierte angegeben wird, sowohl für solche, die mit DDS (16) gehärtet wurden[270] als auch für DDM-gehärtete Harze.[271] Das mit einem Anteil von 30% zugesetzte EP-Festharz EXA-7250 (117) zeichnet sich jedoch durch seine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aus,[272] wodurch die

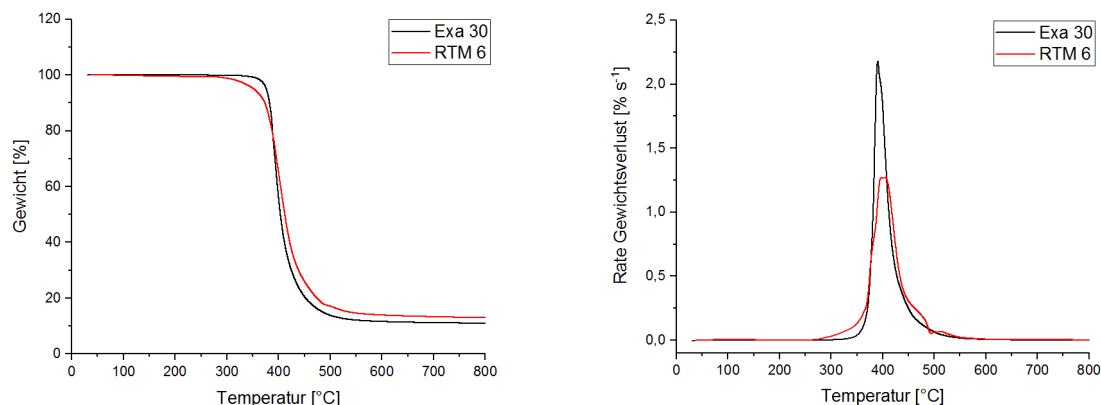


Abb. 78: Thermogramme von EXA 30 und RTM 6 (links) und erste Ableitung (rechts), unter N₂ gemessen.

Gesamtstabilität des Systems erheblich ansteigt und die von RTM 6 übertrifft. Dieser Effekt, dass höherfunktionelle EP-Harze in Mischung mit difunktionellen die Materialeigenschaften wie die thermische Beständigkeit verbessern, ist außerdem literaturbekannt. Die Vorteile solcher Systeme werden beispielsweise für die Optimierung von FR-4-Laminaten genutzt.[40]

Tabelle 11: Ergebnisse der TGA-Messungen von RTM 6 und EXA 30 unter Stickstoff, Heizrate 10°C/min; Temperatur bei 2 / 5 oder 10 wt% Gewichtsverlust ($T_{d,2/5/10\%}$); Temperatur der maximalen Zerfallsrate T_{PMLR} .

System	$T_{d,2\%}$ [°C]	$T_{d,5\%}$ [°C]	$T_{d,10\%}$ [°C]	T_{PMLR} [°C]	Rückstand [%]
RTM 6	319	348	367	395	13,7
EXA 30	365	377	383	391	11,1

4.1.3. T_g -Erhöhung durch phosphorbasierte Nachvernetzungsmodifizier

Wie bereits in Kapitel 3.3.3.2 ab S. 47 erläutert wurde, können Phosphite und Phosphonate durch Umesterungsreaktionen mit den OH-Gruppen der EP-Harz-Matrix als Nachvernetzer wirken und somit die T_g dieser Systeme erhöhen. Hierfür ist jeweils ein Temperungsschritt bei höheren Temperaturen notwendig, der in den Arbeiten von Zang[22], Schmidt[273], Krämer[197] und Utaloff[198] zumeist bei 200°C oder 215°C durchgeführt worden war (als Harz kam DGEBA und bei Krämer ebenfalls RTM6 zum Einsatz).

Es wurde der Einfluss von phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern, d. h. von Phosphiten und eines im Rahmen der Arbeit synthetisiertes Phosphonats auf die T_g und die Bruchzähigkeit von EP-Systemen untersucht. Dies sollte systematisch das Verständnis zum Einfluss von Nachvernetzungsmodifiern auf das Eigenschaftsprofil von mit aromatischen Diaminen gehärtetem EP-Systemen beleuchten. Da sich die T_g -Werte mittels DSC nicht immer genau ermitteln ließen (breite, verschwommene Signale), wurden zur Untersuchung der T_g -Beeinflussung durch Nachvernetzungsmodifizier DMA-Messungen (T_g (max. $\tan\delta$)) herangezogen. Von Zang und Utaloff wurde der Einfluss der Nachvernetzung auf die T_g von EP-Systemen, welche aus DGEBA (5) und verschiedenen cycloaliphatischen Aminen bestanden, vergleichend untersucht.[22, 198] Hierbei wurde festgestellt, dass die einstündige Temperung bei 200°C nach Zusatz von Phosphiten wie beispielsweise DEP (80) (1 wt% P) bei allen untersuchten Systemen eine Steigerung der T_g bewirkt. Es wurde bei Zang lediglich ein aromatischer Härter, M-MIPA (31), verwendet. Im Vergleich zu den restlichen Systemen fiel in diesem Fall die T_g -Steigerung jedoch geringer aus. Bei dem von

Utaloff[198] verwendeten aromatischen Härter, DETDA 80, wurde hingegen eine T_g -Steigerung von bis zu 20°C beobachtet.

Da die Systeme, die in den vorherigen Kapiteln dieser Arbeit aufgeführt wurden, nur aromatische Härter enthalten, wurde untersucht, ob Phosphite generell in solchen Systemen ebenfalls die T_g wirkungsvoll erhöhen können. Hierfür wurden verschiedene Härter, deren Molekülstrukturen in Abb. 54, S. 50, dargestellt sind, mit DGEBA (5) gemischt. Jedes System wurde im Anschluss mit einer solchen Menge DEP (80) bzw. DDPO (81) versetzt, so dass jeweils ein Phosphorgehalt von 1% resultiert. Zur Vergleichbarkeit mit Zang[22] wurden diese Phosphite additiv zugesetzt, es wurde kein Präformulierungsschritt durchgeführt. Danach wurden die EP-Systeme gehärtet und nachfolgend 1h bei 200°C getempert. Diese Nachvernetzungsversuche wurden ebenfalls mit RTM 6 und EXA 30 durchgeführt. In Abb. 79 sind die T_g -Werte der mit DEP (80) und in Abb. 80 der mit DDPO (81) versetzten Proben, vor und nach dem Temperungsschritt, aufgeführt. Zum Vergleich sind die Werte für die reinen Epoxidharze, die ebenfalls 1h bei 200°C getempert wurden, aufgeführt. So ist gesichert, dass die gemessenen T_g -Erhöhungen nicht nur auf eine nachträgliche weitere Vernetzungsreaktion des EP-Systems beruht. Eine solche nachträgliche Vernetzungsreaktion restlicher, zuvor unumgesetzter reaktiver Gruppen ist in dieser Arbeit für verschiedene Systeme beobachtet worden, siehe Abb. 57, S. 53. Es wurde festgestellt, dass nach Zugabe von DEP (80) und anschließender Härtung die T_g bei den Systemen 3-ABA (110), M-DEA, EXA 30 oder DATMB (114) etwas steigt bzw. nahezu unverändert bleibt. Lediglich bei den Systemen DMTTDA (112) und RTM 6 fällt der Wert um etwa 20°C. Dies ist analog zu den Erkenntnissen aus der Literatur.[22, 198] Ohne den abschließenden Temperungsschritt kommt es zu keiner merkbaren Nachvernetzungsreaktion. Nachdem die mit DEP (80) versetzten Proben getempert worden waren, wurde bei allen Systemen außer bei DMTTDA (112) und RTM 6 ein deutlicher Anstieg der T_g um etwa 15°C festgestellt. Lediglich das System DAIPB (113) erfährt eine deutlich stärkere Erhöhung um fast 52°C.

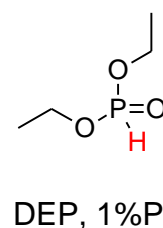
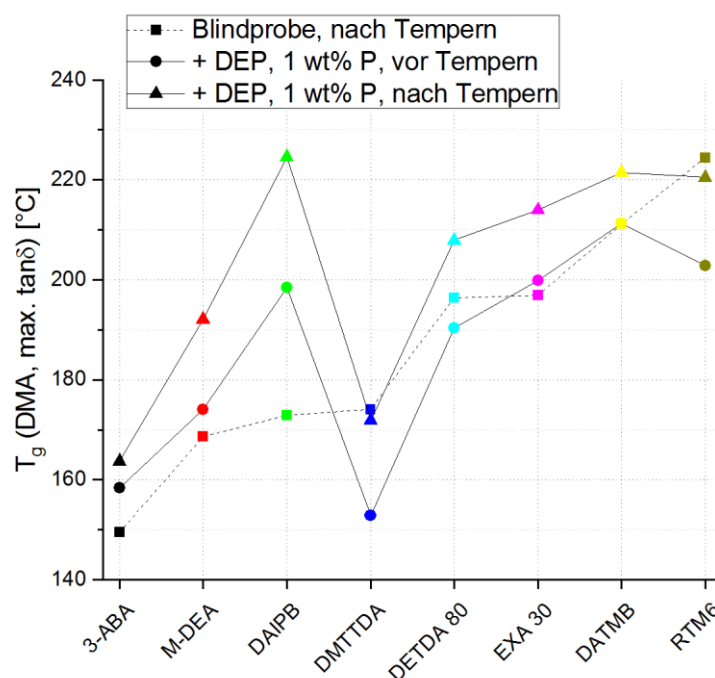


Abb. 79: Glasübergangstemperaturen verschiedener aus DGEBA (5) und aromatischen Härtern bestehender Harzsysteme und des Systems EXA 30 nach Zusatz von DEP (80) (entsprechend 1 wt% P); T_g -Werte jeweils vor und nach 1h Tempern bei 200°C im Vergleich zu den T_g -Werten getempelter P-freier Blindproben.

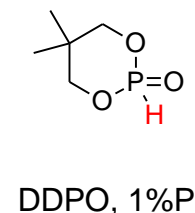
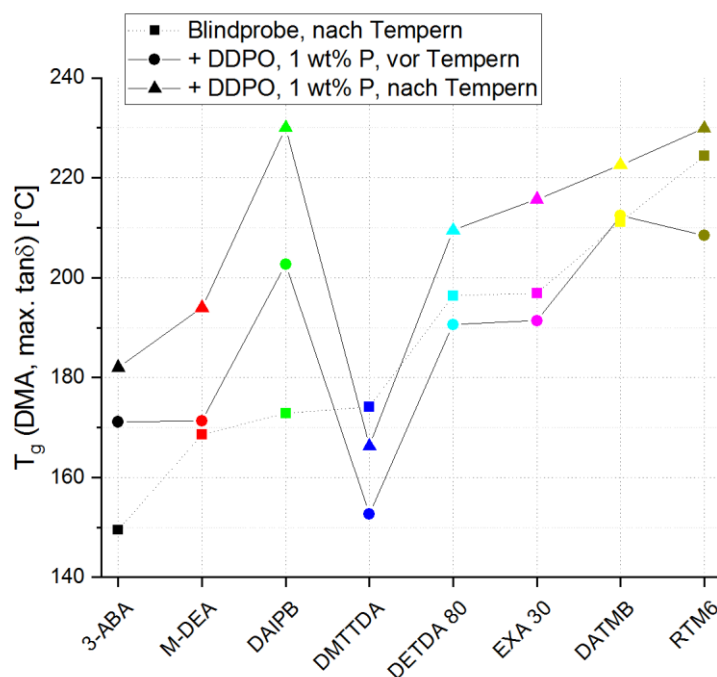


Abb. 80: Glasübergangstemperaturen verschiedener aus DGEBA (5) und aromatischen Härtern bestehender Harzsysteme und des Systems EXA 30 nach Zusatz von DDPO (81) (Menge entsprechend 1 wt% P). T_g -Werte jeweils vor und nach 1h Tempern bei 200°C im Vergleich zu den T_g -Werten getemperter P-freier Blindproben.

Die mit DDPO (81) versetzten Harzproben zeigen ein ähnliches Verhalten: Die vor dem Tempern erhaltenen T_g s sind generell etwas abgesenkt, d. h. es kam noch zu keiner merklichen Nachvernetzungsreaktion des DDPOs (81) mit der EP-Matrix. Wurde erneut getempert, war bei allen Systemen, außer bei DMTTDA (112), eine Erhöhung der T_g festzustellen. Diese fällt mit durchschnittlich 20°C etwas höher als bei DEP (80) aus. Dies lässt auf eine höhere Reaktivität von DDPO (81) im Gegensatz zu DEP (80) schließen, wodurch nach Temperung mehr umgeestert ist und so eine höhere Nachvernetzung erzielt wird. Weiterhin ist zu bedenken, dass DEP als Flüssigkeit beim Härtingsprozess potentiell anteilig verdampfen kann, was in einer geringeren Nachvernetzung resultieren würde. Da aber unter Zusatz von DEP eine deutliche Steigerung der T_g und ebenfalls nachfolgend ein deutlicher Einfluss auf die Bruchzähigkeit gefunden wurden, wird erkennbar, dass DEP zu keinem bedeutenden Anteil während der Härtung entweicht.

Wurde DMTTDA (112) als Härter eingesetzt, ließ sich die T_g durch Zusatz von DEP (80) oder DDPO (81) nicht erhöhen. Dies ist auch bei RTM 6 der Fall. Vergleicht man beide Systeme in ihrer Reaktivität, siehe Abb. 55 auf S. 51, fällt auf, dass sie diesbezüglich vergleichbar sind und die latentesten hier untersuchten Systeme darstellen. Somit spielt neben dem verwendeten Phosphit auch die Reaktivität der Härter eine entscheidende Rolle. Der höchste Anstieg der T_g wurde für das Harzsystem mit DAIPB (113) festgestellt. Die Besonderheit des Härters DAIPB (113) sind die beiden Isopropylreste am Aromatenring, welche eine erhebliche sterische Behinderung hervorrufen. Durch diese Reste ist die Beweglichkeit der einzelnen Segmente in der EP-Matrix stärker als bei Verwendung der anderen in dieser Arbeit getesteten Härter gehemmt. Wird nun durch den Einsatz von Nachvernetzungsmodifiern die Vernetzungsdichte weiter erhöht, wird das System deutlich steifer, was in der Summe zu einer stark ausgeprägten T_g -Erhöhung führt. Diese Erklärung wird dadurch gestützt, dass die zweithöchste Erhöhung (23°C) bei DEP-Zusatz beim mit M-DEA (30) gehärteten System festgestellt wurde. Die Moleküle dieses Härters bestehen aus zwei aromatischen Ringen, die miteinander über eine Methylengruppe verknüpft sind und jeweils zwei Ethylgruppen in Ortho-Position zu den NH_2 -Gruppen tragen. Letztere verursachen eine geringere sterische Behinderung als

die Isopropylgruppen, aber eine deutlich stärkere als die Methylgruppen des DATMB (**114**), das folglich keine so starke Erhöhung zeigte. Vergleicht man die Ergebnisse des M-DEA (**30**) enthaltenden Systems mit den Ergebnissen von Utaloff[198] für den Härter TMDC (**123**), wird eine etwas niedrigere Erhöhung der T_g um 13°C ersichtlich. TMDC (**123**) besteht aus zwei Cyclohexylamin-Ringen, die jeweils in Ortho-Position Methylgruppen aufweisen und in Para-Position über eine Methylengruppe verknüpft sind. Somit kann es als hydrierte Version von M-DEA mit Methyl- anstatt Ethylgruppen angesehen werden. TMDC (**123**) trägt somit weniger sterisch behindernde Gruppen. Außerdem hat es zwei flexiblere Cyclohexylamin-Ringe in seiner Struktur anstatt der steiferen Anilinringe, was dieses Diamin noch flexibler macht. So erhöht die Nachvernetzung ebenfalls die T_g , im Vergleich zum System mit M-DEA (**30**) jedoch geringer. Die dritthöchste T_g -Steigerung wurde bei Verwendung des Härters DETDA 80 (**111**) festgestellt, welcher sowohl Ethyl- als auch Methylgruppen enthält und somit in struktureller Hinsicht eine Zwischenstufe zwischen DATMB (**114**) und M-DEA (**30**) einnimmt. Die erhaltenen Messwerte für DETDA 80 (**111**) sind mit den Ergebnissen von Utaloff[198] vergleichbar.

Es kann somit die Reihenfolge der T_g -Erhöhung mit dem Ausmaß des durch die einzelnen Härter hervorgerufenen sterischen Einflusses korreliert werden. Neben dem Einfluss der Struktur der aminischen Härter wurde außerdem untersucht, inwieweit sich die unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen Phosphite auf die Nachvernetzung auswirken. Hierzu wurden DSC-Untersuchungen vorgenommen. Diese werden im Folgenden erläutert.

DSC-Untersuchungen zur Reaktivität der Phosphite

Zur detaillierten Untersuchung der Nachvernetzungsreaktion und um mögliche Reaktivitätsunterschiede der einzelnen Phosphite festzustellen, wurde das frisch gemischte System EXA 30 mit verschiedenen Phosphiten versetzt und die Härtingsreaktion mittels dynamischer DSC-Messungen untersucht. Auch bei diesen Untersuchungen wurden die Phosphite in solchen Mengen eingesetzt, dass ein Phosphorgehalt von 1% resultierte. Die bei diesen Messungen erhaltenen DSC-Kurven sind in Abb. 81 dargestellt und die ermittelte Reaktivität der Phosphite in Abb. 82 aufgeführt.

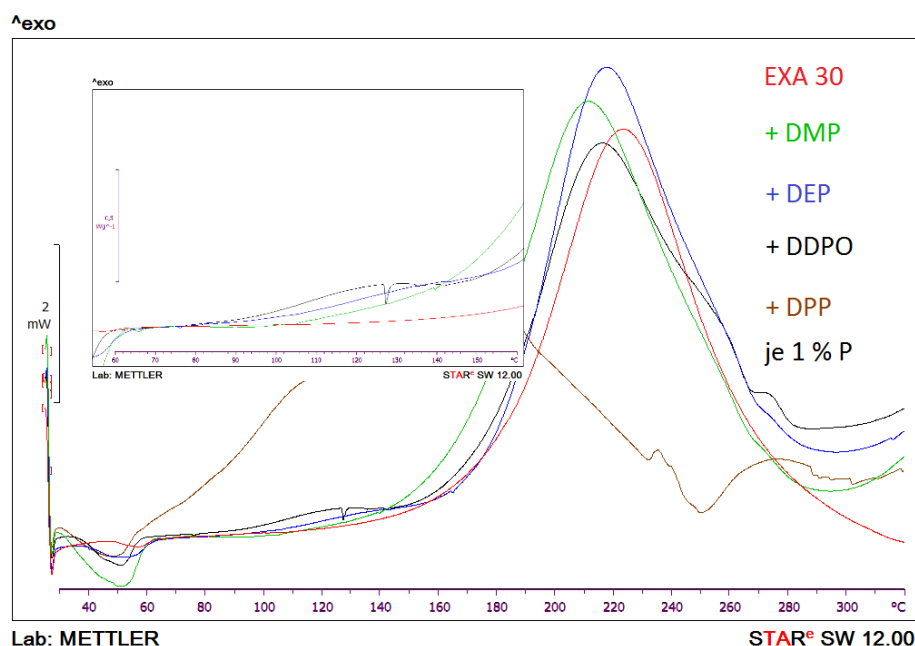


Abb. 81: DSC-Kurven zum nicht ausgehärteten System EXA 30 unter Zugabe der Phosphite DMP (**79**), DEP (**80**), DDPO (**81**) und DPP (**78**), jeweils 1 wt% P.

Diese Kurven zeigen, dass wie bei den DSC-Untersuchungen von Zang, bei denen DMP (**79**) und DEP (**80**) untersucht worden waren, die Position des Härtungspeaks beeinflusst wird. DEP (**80**) und DDPO (**81**) führten zu der geringsten Beeinflussung des Härtungsmaximums aller untersuchten Systeme, welches in ungefähr gleichem Ausmaß zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Wie bei der Studie von Zang führte die Zugabe von DMP (**79**) zu einer deutlich stärkeren Verschiebung. DPP (**78**) hingegen bewirkte die bei Weitem ausgeprägteste Verschiebung.

Die Zugabe von DPP (**78**) führte zu einer starken Beschleunigung des Härtungsprozesses, so dass dieser bereits bei etwa 60°C einsetzt und das System für Injektionsprozesse bei 90°C nicht mehr verwendet werden kann. Die festgestellte Abfolge in der Verschiebung des Härtungsmaximums lässt sich mit den Substituenten an den Estergruppen erklären. DEP (**80**) und DDPO (**81**) tragen Alkylsubstituenten an den Ester-Sauerstoffatomen, welche einen stärkeren +I-Effekt auf den Sauerstoff ausüben als die CH₃-Gruppen des DMP (**79**). Ein stärkerer +I-Effekt vermindert jedoch die elektronenziehende Wirkung der Sauerstoffatome auf das Phosphoratom. Je weniger das P-Atom positiviert ist, umso langsamer verlaufen Umesterungsreaktionen. Dies erklärt die größere Reaktivität von DMP (**79**) im Vergleich zu DEP (**80**) und DDPO (**81**), also die stärkere Verschiebung des

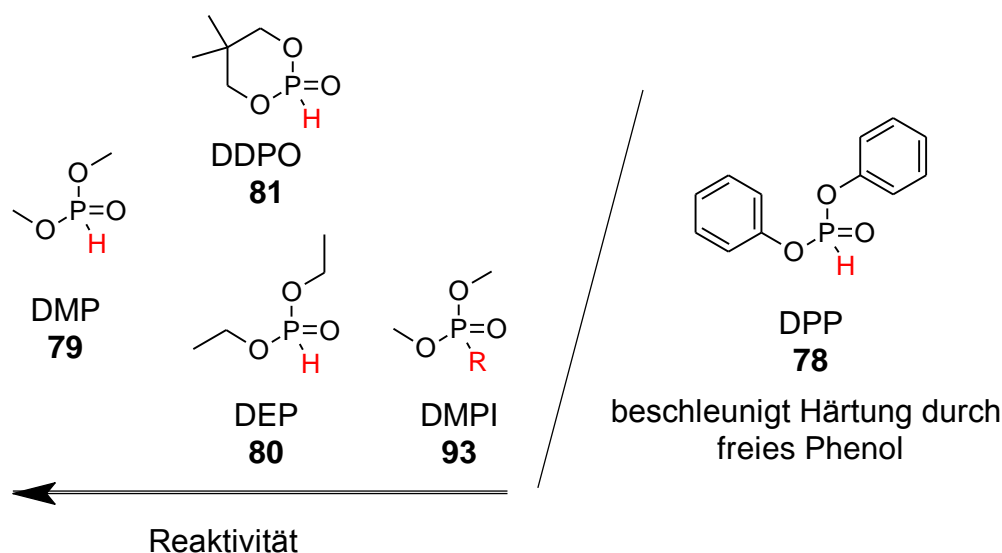


Abb. 82: Reaktivität der Phosphite und des Phosphonates gegenüber der Umesterungsreaktion mit EXA 30.

Härtungspeaks zu niedrigeren Temperaturen durch ersteres. Der starke Einfluss von DPP (**78**) auf die Härtung resultiert dadurch, dass es sich bei dieser Verbindung um ein technisches Produkt handelt, das als Verunreinigung noch etwa 10% Phenol enthält, was mittels NMR-Messungen bestätigt worden ist. So erklärt sich die Beschleunigung, da nicht nur die während der Härtungsreaktion gebildeten OH-Gruppen die Härtung beschleunigen,^[272] sondern auch zugesetzte Alkohole wie Phenol dies bewirken.^[198, 274, 275] Bei DMP (**79**), DEP (**80**) und DDPO (**81**) werden bei der Umesterung ebenfalls im geringen Maße Alkohole frei, die ähnlich wie Phenol zu einer Beschleunigung führen, wodurch die Verschiebung der Härtungsmaxima erklärbar ist. Dieser Effekt wurde ebenfalls von Utaloff bestätigt. Parallel üben die Phenylgruppen des DPP einen -I-Effekt auf den Sauerstoff aus. Der Phosphor wird vergleichsweise stärker positiviert, so dass die Umesterungsreaktion im Vergleich mit den anderen in Abb. 82 gezeigten Phosphiten am schnellsten ablaufen kann. Dies geschieht synchron zur beschleunigten Härtung.

Außer der Verschiebung des Härtungsmaximums führte die Zugabe der Phosphite zu einer weiteren Veränderung der DSC-Kurven: Es ist ein breites exothermes Signal bei etwa 120°C vorhanden. Bei dem hier verwendeten aromatischen Härter kommt es aber erst ab 160°C zu einem deutlichen Anstieg

der Härtungskurve. Das im Bereich von 120°C erscheinende exotherme Signal kann zwei vollständig verschiedenen Reaktionen zugeordnet werden: Zum einen der beginnenden Umesterungsreaktion zwischen den bereits vorhandenen OH-Gruppen der Epoxidharze, insbesondere dem DGEBA (**5**), das vor der Härtung bereits solche enthält (da Oligomer mit $n = 0,2$); zum anderen einer Addition des Phosphits an die Oxirangruppen des EP-Harzes, bei der eine P-C-Bindung geknüpft wird, siehe Abb. 32, S. 29. Dieser Sachverhalt wurde nachfolgend untersucht und aufgeklärt. Die Absenkung der Temperatur für die Härtungsmaxima deutet bereits darauf hin, dass eine beginnende Umesterung die Hauptursache für das exotherme Signal ist. Ein solcher Befund würde mit den literaturbekannten Erkenntnissen übereinstimmen.

NMR-Untersuchungen zur Reaktivität der Phosphite

Um die bei der Härtung des Phosphite enthaltenden EP-Systems EXA 30 ablaufenden Reaktionen zu identifizieren, wurden Untersuchungen analog der Literatur[198] mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Hierzu wurden Proben kurz vor Erreichen des Gelpunktes entnommen, damit die Reaktionen möglichst weit fortgeschritten sind, aber die Substanz noch gelöst werden kann. Nach Überschreitung des Gelpunktes ist dies nicht mehr möglich, da sich in diesem Fall bereits ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet hat, das nur noch quillt. Diese Untersuchungen wurden mit Proben, welche DMP (**79**) bzw. DDPO (**81**) enthielten, durchgeführt.

In Abb. 83 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des mit DMP (**79**) versetzten EP-Systems dargestellt und in Tabelle 12 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Es sind keine Signale im Tieffeldbereich zu sehen, die typisch für gebildete P-C-Bindungen sind. Somit kann eine Addition der Phosphite an die Oxirangruppen bis zu diesem Zeitpunkt ausgeschlossen werden. Des Weiteren zeigt das Spektrum, dass nicht umgesetztes DMP (**79**) nur noch zu etwa 56% vorhanden ist ($\sim 10,6$ ppm). Weiter im

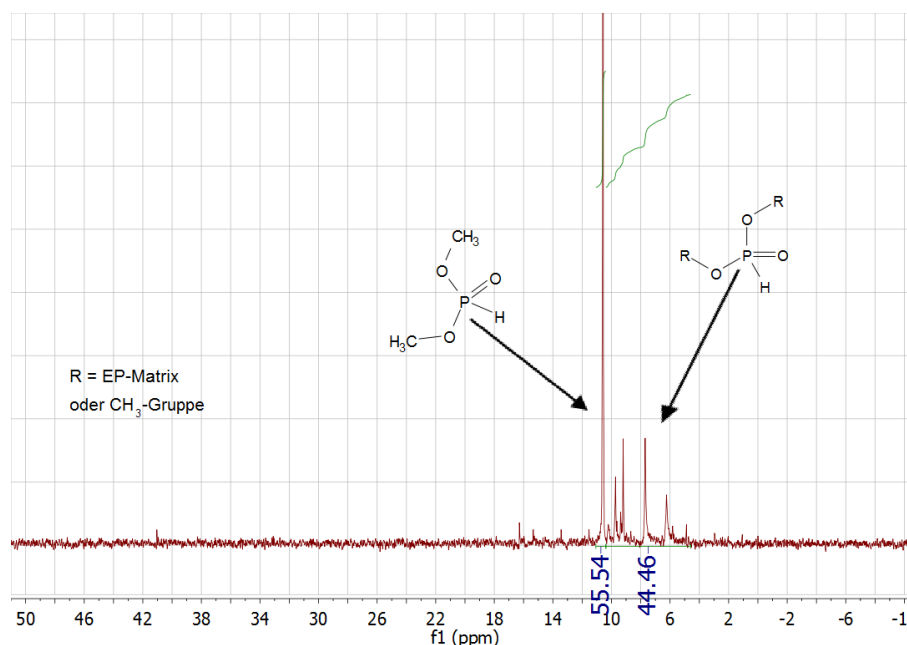


Abb. 83: ^{31}P -NMR des Systems EXA 30 mit DMP (**79**), 1 wt% P. Probe wurde kurz vor dem Gelpunkt genommen.

Hochfeld zwischen 5–10 ppm gibt es verschiedene neue Signale, welche etwa 44% des Gesamtintegrals entsprechen. Diese liegen im zu erwarteten Bereich, wenn Umesterungsreaktionen von DMP (**79**) mit OH-Gruppen der EP-Matrix erfolgt sind.[198, 276] Als Beispiel seien hier die chemischen Verschiebungen von DEP (**80**) (6,95 ppm) und DDPO (**81**) (3 ppm) zu nennen, deren chemische

Strukturen sich ebenfalls nur durch den aliphatischen Rest an den Estergruppen unterscheiden. Da nicht alle OH-Gruppen der sich bildenden EP-Matrix dieselbe chemische Umgebung haben, entstehen mehrere Signale nach der Umesterung. Es macht zudem einen Unterschied, ob nur eine oder beide Estergruppen umgeestert worden sind.

Zudem unterscheidet sich die chemische Umgebung der OH-Gruppen, die sich erst nach der Reaktion des Oxiranringes von DGEBA (n=0,2) oder des zugesetzten Festharzes EXA-7250 (**117**) mit dem aminischen Härter bilden, geringfügig voneinander. Da DGEBA (**5**) als Oligomer vorliegt, besitzt

Tabelle 12: Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Messungen des Systems EXA 30 unter Zusatz von DMP (**79**) und DDPO (**81**). Standard-Härtungsprogramm.

	P-Anteil Phosphit in Formulierung [%]	Massenanteil Phosphit in Formulierung [%]	Probe entnommen kurz vor Gelpunkt, bei Temperatur [°C]	Umsatz Umesterung Phosphit ± 3 [%]
DMP (79)	1	3,55	140	44
DDPO (81)	1	4,85	150	24
Poly[DMPAc- 2-THIC]* (120)	1	10,39	150	0

* Synthese siehe Kapitel 5.2.4.2., ab S. 167

dieses Harz bereits vor der Härtingsreaktion OH-Gruppen, welche ebenfalls eine andere chemische Umgebung aufweisen. Somit kommt es zur Entstehung von mehreren Peaks mit geringfügig voneinander abweichenden chemischen Verschiebungen. Diese Erkenntnisse stimmen mit den Angaben in der Literatur überein. Utaloff[198] zeigte mittels ^{31}P -NMR-Untersuchungen für das EP-System DGEBA / DMDC / DMP, welches das cycloaliphatische Diamin DMDC als Härterkomponente enthält, dass die Umesterung bereits am Anfang der Härtung stattfindet.[198] Somit hat der in der vorliegenden Arbeit verwendete aromatische Härter M-DEA keinen Einfluss auf den Beginn der Umesterung, da sie vor dem Erreichen des Gelpunktes stattfindet.

Die DDPO-Proben zeigten ein ähnliches chemisches Verhalten. Es sind ebenfalls verschiedene neue Signale im zu erwarteten Bereich des Phosphorspektrums erkennbar, die der Umesterungsreaktion zugeordnet werden können. Der Umsatz ist im Vergleich zu DMP (**79**) mit 24% aber um 20% geringer, obwohl die Probe 10 min später entnommen wurde, da der Gelpunkt noch nicht erreicht war. Es wurde somit bewiesen, dass DMP (**79**) zu einer Beschleunigung der Härtingsreaktion führt. Zudem erreicht die Umesterung bereits einen Umsatz von 44%, bevor ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet ist. Die DDPO (**81**) enthaltende Probe erreichte den Gelpunkt hingegen erst 10 min später, was somit zeigt, dass DDPO (**81**) die Härtung weniger beschleunigt. Die Untersuchungen zeigten, dass DDPO (**81**) reaktionsträger als DMP (**79**) ist, da der Umsatz kurz vor Erreichen des Gelpunktes nur 24% beträgt. Der höhere Umsatz im Fall von DMP (**79**) resultiert auch daraus, dass bei dessen Umesterung Methanol frei wird, welches entweicht und somit die Reaktion begünstigt wird. Der bei DDPO (**81**) freiwerdende Neopentylglycol liegt hingegen weiterhin im System vor. Bei der Probe mit DMPI (**93**) wurde keine Umesterung bis zum Gelpunkt festgestellt. Somit ist es deutlich reaktionsträger als die beiden Phosphite DMP und DDPO. Dies ist im Einklang mit der Literatur, da vorherige Untersuchungen darauf schließen ließen, dass Phosphonate bei Umesterungen reaktionsträger sind als Phosphite.[22, 195]

4.1.3.1. Einfluss des Härtingsprofils

Wie in vorangegangenen Arbeiten [22, 198] wurde der Einfluss des entsprechenden Temperschlittes (Dauer, Temperatur) auf die T_g -Erhöhung untersucht. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten kamen bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen aber aromatische Amine anstatt cycloaliphatischer Amine als Härter zum Einsatz. Es wurden die Phosphite DEP (80) und DDPO (81) ausgewählt, da sie die Härtingsreaktion des EP-Systems nicht zu stark beeinflussen. Neben dem Standardprogramm zum Tempern von phosphithaltigen Harzproben (200°C, 1h) wurde auch das bisher für das Tempern von phosphonathaltigen Harzproben angewendete Standardprogramm getestet (215°C; 100 min). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Untersuchung des Einflusses der Temperungsprogramme auf die Nachvernetzung des Systems EXA 30 mit Phosphiten und dem Phosphonat Poly[DMPAc-2-THIC] (120), jeweils 1 wt% P.

Nachvernetzer	T_g (max. $\tan\delta$) [°C]	E-Modul [MPa] $\pm 7,6 \%$
Reines EXA 30	193	2445
+1h 200°C	197	2492
DEP (80) ohne Tempern ($\cong 4,5$ wt% DEP)	166/ 195*	3102
+1h 200°C	214	2998
+100min 215°C	171/ 191*	3418
DDPO (81) ohne Tempern ($\cong 4,8$ wt% DDPO)	190	2214
+1h 200°C	216	2315
+100min 215°C	199	2483
Poly[DMPAc-2-THIC] (120)** ($\cong 10,4$ wt% Poly[DMPAc-2-THIC]) ohne Tempern	167	1659
+1h 200°C	186	3173
+100min 215°C	199	3428
+100min 225°C	201	3649
+1h 240°C	191	4541

* Auftreten von zwei Maxima durch uneinheitliches Netzwerk wegen Temperung bei zu geringer oder zu hoher Temperatur.

**Synthese siehe Kapitel 5.2.4.2., ab S. 167

Wie bereits festgestellt worden war, bewirkt das Tempern des reinen Systems EXA 30 eine geringe T_g -Erhöhung, die auf eine minimale Nachvernetzung des Systems schließen lässt. Es wurde mittels DSC-Messungen keine verbliebene Reaktionsenthalpie nachgewiesen. Dies ist jedoch normal, wenn nur wenige verbliebene Gruppen im Harz reagieren und dadurch die T_g leicht erhöhen.[24] Nach Zugabe der Phosphite sowie Härtung und Temperung (200°C, 1h), wurde wie dies in der Literatur angegeben ist,[22, 198] eine T_g -Erhöhung (T_g (max. $\tan\delta$)) bei gleichzeitiger Steigerung des E-Moduls erhalten. Beispielsweise stieg bei Zugabe von DEP (1 wt% P) die (T_g (max. $\tan\delta$)) von 193 auf 214°C, bei einem gleichzeitigen Anstieg des E-Moduls um 553 MPa. Wurde die Temperungstemperatur auf den von A. Schmidt für Phosphonate angegebenen Wert erhöht (215°C für 100 min),[273] resultierten ebenfalls verringerte T_g s. Dies entspricht dem literaturbekannten Verhalten,[22] welches mit der nur moderaten thermischen Stabilität von Phosphiten zu begründen ist. Wurde nur das Phosphonat Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) hinzugegeben, kam es erst bei einer Temperung bei 215°C zu einer geringen Erhöhung der T_g (max. $\tan\delta$) auf 199°C. Dies erklärt sich durch die geringere Reaktivität im Vergleich zu den Phosphiten. Um eine bessere Steigung der T_g zu erhalten wurde bei 225°C und bei 240°C getempert. Eine Temperung bei 225°C führte zu einer weiteren Steigerung der T_g , wobei die besten Werte für T_g (max. $\tan\delta$) bei dieser Verbindung von allen untersuchten Proben erhalten wurden. Dieses Temperungsprogramm wurde daher für weitere Versuche ausgewählt. Ein Tempern bei 240°C führte hingegen zu Beschädigung des EP-Netzwerkes, so dass eine Verringerung der T_g festgestellt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der Netzwerkdicke und die damit verbundene Erhöhung der T_g zu einem gesteigertem E-Modul führt, was dem literaturbekannten Verhalten entspricht.[22, 198, 242, 257, 261]

4.1.3.2. Einfluss der phosphorhaltigen Komponente

Für jedes System bestehend aus EP-Harz, Härter und Nachvernetzungsmodifizier sollte es eine optimale Konzentration an Nachvernetzungsmodifizier geben, welche von der Art der Einzelkomponenten abhängt.[22] Bei dieser optimalen Konzentration wird der maximal mögliche Vernetzungsgrad erreicht, bei deren Überschreiten kommt die Weichmacherwirkung zum Tragen. Deshalb wurde der

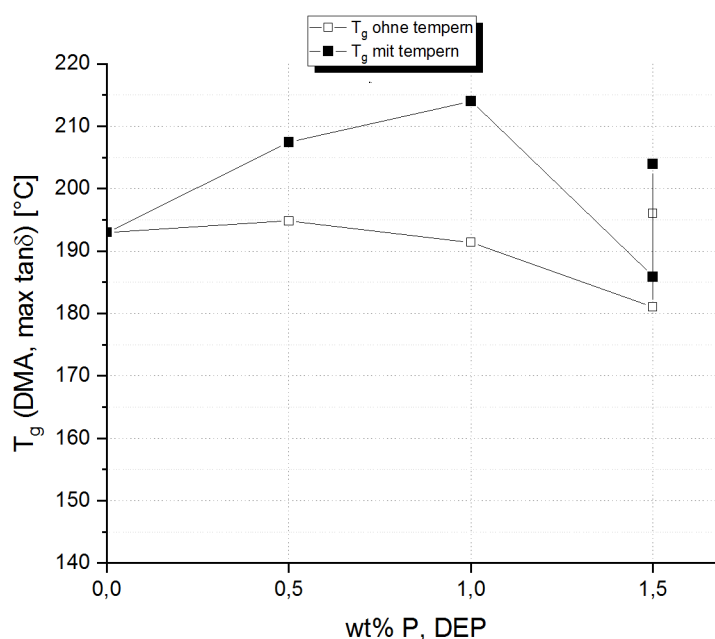


Abb. 84: Werte für T_g (DMA, max. $\tan\delta$) für das EP-System EXA 30 mit DEP (**80**), vor und nach der Temperung; 200°C, 1h.

Einfluss auf die T_g (max. $\tan\delta$) detailliert untersucht. Hierzu wurden Screeningversuche durchgeführt, bei denen das Phosphit DEP (**80**) sowie das Phosphonat Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) verwendet wurden, welche in Mengen zugesetzt wurden, die Phosphorgehalten von 0,5, 1,0 und 1,5 wt% P im EP-System entsprechen. Die Werte für T_g (max. $\tan\delta$) für das EP-System EXA 30 mit DEP (**80**) vor und nach der Temperung sind in Abb. 84 dargestellt und die entsprechenden Werte für EXA 30 mit Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) sind in Abb. 85 aufgeführt.

Diese Untersuchungen ergaben, dass bei DEP-Zusatz ohne Tempern die T_g (max. $\tan\delta$) abfällt. Bei einer Phosphorkonzentration von 1,5% des Nachvernetzungsmodifiers kam es sogar zur Ausbildung eines zweiten Peaks bei der $\tan(\delta)$ -Kurve. Ein solches Überlagern von zwei Peaks bei unvollständiger Vernetzung wurde ebenfalls von Utaff[198] für das System DGEBA / IPDA / DMP beobachtet. Somit wird ersichtlich, dass mit 1,5 wt% P dem System zu viel der Phosphorverbindung zugesetzt wurde. Wurden die Proben bei 200°C getempert, resultierte ein Ansteigen der T_g (max. $\tan\delta$). Bei einer Phosphorkonzentration von 1,0% wurde ein Anstieg des Wertes von T_g (max. $\tan\delta$) um 19°C erreicht. Dies ist die stärkste Zunahme im Vergleich zur P-freien Probe. Bei Zugabe von Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) zeigte sich ein ähnliches Bild. Wiederum wurde festgestellt, dass eine Zugabe entsprechend 1,5 wt% P deutlich zu hoch ist, es werden erneut zwei sich überlagernde Peaks für T_g (max. $\tan\delta$) beobachtet. Nach 100 min Temperung bei 225°C wurde bei 0,5 wt% P der maximale Wert für T_g (max. $\tan\delta$) erreicht, der Wert stieg um 14°C.

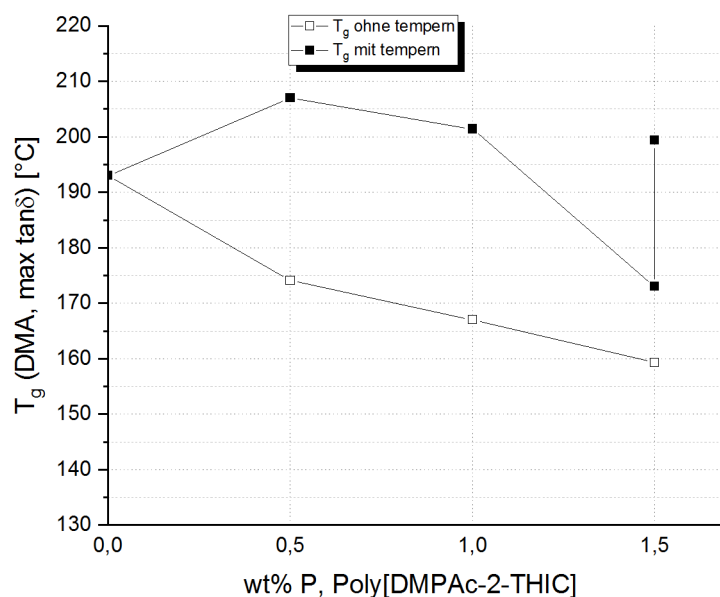


Abb. 85: Werte für T_g (DMA, max. $\tan\delta$) für das EP-System EXA 30 mit Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) vor und nach der Temperung; 225°C, 100 min.

4.1.3.3. Einfluss auf die Bruchzähigkeit

Um ein umfassenderes Bild des Nachvernetzungseffektes von Phosphiten und Phosphonaten im EP-System EXA 30 zu erhalten, wurden nachfolgend Versuche zum Einfluss auf die Bruchzähigkeit (K_{IC} -Wert) durchgeführt. Hierzu wurde der Einfluss der Phosphite DEP (**80**) und DDPO (**81**) und des Phosphonates Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) auf die mechanischen Kennwerte des EP-Systems EXA 30 nach der Temperung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 86 zusammengestellt. Es wurden P-

Konzentrationen von 0,5 und 1% ausgewählt, da sie in diesem System zu den höchsten T_g -Steigerungen führen.

Generell ist festzustellen, dass eine Erhöhung von T_g (max. $\tan\delta$) zu einem Abfall der Bruchzähigkeit führt. DEP (80) und DDPO (81) (1 wt% P) erhöhten T_g (max. $\tan\delta$) am stärksten (um etwa 21°C bzw. 23°C), wobei aber auch die stärkste Abnahme des K_{IC} -Werts festgestellt wurde, der um etwa 0,14 MPa $m^{1/2}$ bzw. 0,12 MPa $m^{1/2}$ absank. Eine Verringerung der DEP-Menge auf 0,5 wt% P führte zu

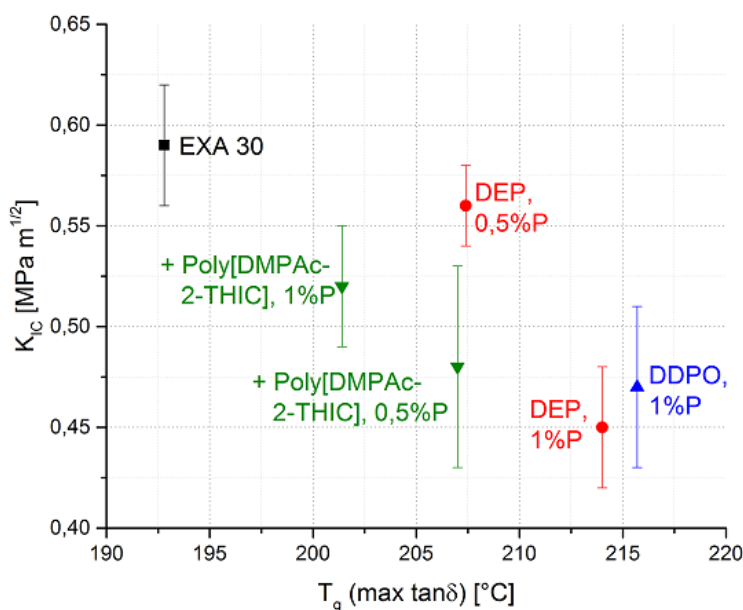


Abb. 86: Vergleich T_g (max. $\tan\delta$) und Bruchzähigkeit (K_{IC} -Werte) des EP-Systems EXA 30 mit DEP (80), DDPO (81) und Poly[DMPAc-2-THIC] (120) nach dem Tempern.

einer weniger ausgeprägten negativen K_{IC} -Beeinflussung bei allerdings geringerer Erhöhung von T_g (max. $\tan\delta$). Auch bei Verwendung des Nachvernetzungsmodifiziers Poly[DMPAc-2-THIC] (120) wurde bei der stärksten Erhöhung von T_g (max. $\tan\delta$) eine starke Verringerung des K_{IC} -Werts festgestellt. Somit führt eine Erhöhung von T_g (max. $\tan\delta$) infolge der Nachvernetzung und damit verbunden eine vergrößerte Netzwerkdicke zu einer Absenkung des K_{IC} -Wertes. Dies stimmt mit dem in der Literatur aufgeführten Kenntnisstand überein.[242, 257, 261]

Lediglich bei Krämer[197] wurde eine Steigerung des K_{IC} -Wertes von 0,60 auf 0,70 MPa $m^{1/2}$ bei Einsatz der molekularen Verbindung DMPAc-3-THIC (93) (2 wt% P) in RTM 6 festgestellt, was in Exa 30 unter Einsatz der polymeren Verbindung Poly[DOPAc-2-THIC] (152) nicht feststellbar war. Hingegen wurde bei Krämer analog der hier ermittelten Werte ein deutlicher Abfall des Wertes bei Einsatz von DEP (80) auf 0,45 MPa $m^{1/2}$ ermittelt (2 wt% P).

4.1.3.4. Einfluss auf den Viskositätsverlauf

Nach den umfangreichen Untersuchungen zum Einfluss der Nachvernetzungsmodifizier auf T_g (max. $\tan\delta$) und den K_{IC} -Wert, wurden rheologische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurde das EP-System EXA 30 mit DMP (79), DEP (80), DDPO (81) bzw. Poly[DMPAc-2-THIC] (120), jeweils

entsprechend 1 wt% P, versetzt und die Viskositätsverläufe mittels dynamischer Messung aufgezeichnet, welche in Abb. 87 dargestellt sind.

Die wichtigsten Messwerte der rheologischen Untersuchungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die erhaltenen Viskositätsverläufe zeigen, dass durch Zugabe der flüssigen Phosphite DMP (**79**) (orange Kurve) bzw. DEP (**80**) (rote Kurve) die Anfangsviskosität von EXA 30 (schwarze Kurve) bis 73°C (DEP (**80**)) bzw. 87°C (DMP (**79**)) erniedrigt wird. DMP (**79**) erniedrigt die Viskosität effektiver, da es selbst niedrigviskoser als DEP (**80**) ist. Bis etwa 80°C kommt es noch nicht zu einer starken

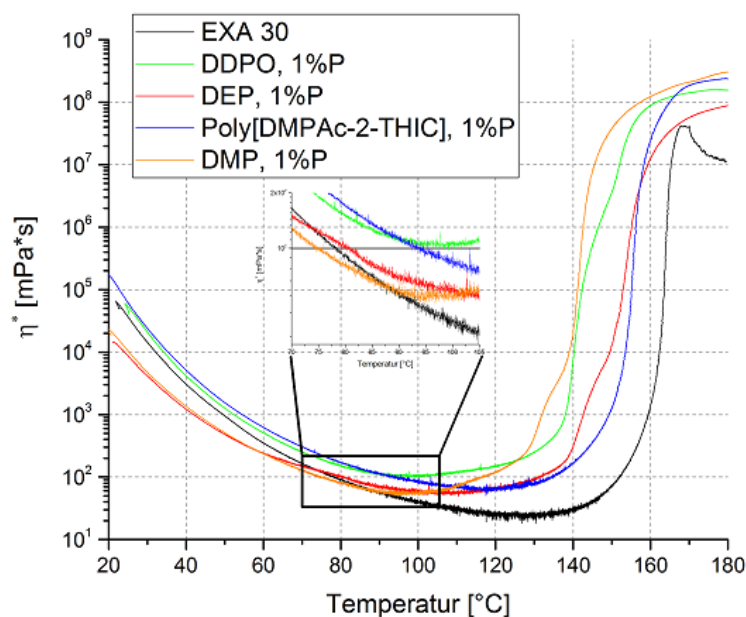


Abb. 87: Dynamische Viskositätsverläufe des Systems EXA 30 unter Zugabe verschiedener Phosphite und einem Phosphonat, jeweils entsprechend 1 wt% P im System.

Erhöhung der Viskosität, d. h. die Umesterungsreaktion läuft nur geringfügig ab. Dies stimmt mit den bisherigen Ergebnissen (DSC, NMR) gut überein. DDPO (**81**) und Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) sind hingegen beide Feststoffe, die zunächst in EXA 30 gelöst werden und dadurch die Anfangsviskositäten im Gegensatz zu DMP (**79**) und DEP (**80**) erhöhen. DDPO (**81**) erhöht diese so stark, dass es als einzige Probe nicht die übliche Injektionsviskosität von 100 mPa*s erreicht oder unterschreitet. Bei 90°C übersteigen alle gemessenen Viskositäten die des reinen EXA 30. Nach Erreichen der ebenfalls bei allen Proben erhöhten Minimalviskositäten ($|\eta^*|_{\min}$), kommt es zu einem Anstieg, der bei allen Proben schneller als bei reinem EXA 30 beginnt. Am deutlichsten ist dieser bei DMP (**79**) ausgeprägt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass DMP (**79**) die gesamte Härtung beschleunigt (Erniedrigung des Härtungspeaksmaximums, siehe Abb. 81, S. 77) und von den verwendeten Phosphorverbindungen die stärkste Neigung zur Umesterung zeigte (siehe Tabelle 12). Ähnlich stark ist der Anstieg bei DDPO (**81**) ausgeprägt. Mittels NMR-Untersuchungen wurde zwar gezeigt (Kapitel 4.1.3., Tabelle 12, S. 80), dass DDPO (**81**) weniger schnell als DMP (**79**) umestert, doch gibt es mehrere Möglichkeiten einen solchen Viskositätsverlauf zu erklären. Zum einen erhöht DDPO (**81**) die Viskosität stärker als DMP (**79**) und verändert somit den Kurvenverlauf.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Messwerte der rheologischen Messungen des EP-Systems EXA 30 unter Zusatz von Nachvernetzungsmodifiern.

EXA 30 + 1 wt% P	$ \eta^* _{90^\circ\text{C}}$ ± 5 [mPa*s]	$ \eta^* _{\text{min}}$ ± 5 [mPa*s]	Temperatur bei 100 mPa*s $\pm 0,5$ [°C]	Gelpunkt \pm 0,2 [°C]
Rein EXA 30	55	24 (126)	78	163,8
DMP (79)	57	55 (97°C)	75	140,6
DEP (80)	69	55 (106°C)	81	145,5
DDPO (81)	113	105 (97°C)	-	139,9
Poly[DMPAc-2-THIC] (120)*	111	64 (117°C)	94	155,4

* Synthese siehe Kapitel 5.2.4.2., ab S. 167

Zum anderen wird bei der Umesterung Neopentylglycol frei, das im Gegensatz zu Methanol und Ethanol, welche aus DMP (79) und DEP (80) freigesetzt werden, schwer flüchtig ist. So kann er länger im System wirken und die Härtingsreaktion effektiver katalysieren. Zudem wurde festgestellt, dass DEP (80) den Viskositätsverlauf weniger beeinflusst als DMP (79) und DDPO (81). Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, weil NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben hatten, dass die Umesterung von DEP (80) langsamer erfolgt als die von DMP (79) und DSC-Untersuchungen eine relativ geringe Beeinflussung des Härtingsmaximums gezeigt hatten (Abb. 81, S. 77 und Tabelle 12, S. 80).

Bei Zugabe von Poly[DMPAc-2-THIC] (120) wurde zwar eine Erhöhung der Viskosität festgestellt, jedoch beeinflusst diese Verbindung am wenigsten den Härtingsverlauf von allen getesteten Nachvernetzungsmodifiern. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sie am wenigsten zum Umestern neigt.

Die Beschleunigung des Härtingsprozesses durch die phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifizier ließ sich mit Hilfe der unterschiedlichen Zeiten bis zum Erreichen des Gelpunkts bestätigen. Formulierungen des EP-Systems EXA 30 mit DMP (79) und DDPO (81) erreichten diesen am schnellsten, gefolgt von DEP (80) und Poly[DMPAc-2-THIC] (120).

Somit ergaben die rheologischen Untersuchungen, dass sich die beiden zuletzt genannten Verbindungen für Injektionsprozesse gut eignen, da sie die Härtung vergleichsweise wenig beschleunigen. Auch beim Betrachten der anderen Parameter wie der Bruchzähigkeit (K_{IC} -Wert) und T_g haben sich diese beiden Verbindungen als am effektivsten erwiesen. Bei Einsatz von Poly[DMPAc-2-THIC] (120), 1 wt% P, wird die T_g von 193°C auf 201°C gesteigert, bei einer Erniedrigung des K_{IC} -Wertes von 0,59 MPa m^{1/2} auf 0,52 MPa m^{1/2}. Bei Einsatz von DEP, 0,5 wt% P, wird die T_g hingegen auf 207°C erhöht und der K_{IC} -Wert nur auf 0,56 MPa m^{1/2} erniedrigt. Letzteres System ergab somit die besten Kennwerte.

4.1.4. Einfluss von Zähmodifiern auf das Eigenschaftsprofil von EP-Systemen mit Glasübergangstemperaturen zwischen 190°C – 200°C

Beeinflussung der Bruchzähigkeit von EP-Systemen durch Zähmodifizier

Einige der zuvor entwickelten EP-Systeme mit T_g -Werten zwischen 190°C – 200°C wurden mit Zähmodifiern (Toughenern) versetzt und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht.

Zur Beurteilung der Zähmodifizierung wurde die Bruchzähigkeit, ausgedrückt über den kritischen Spannungsintensitätsfaktor (K_{IC} -Wert) herangezogen. Wie in Abschnitt 3.1.4, S. 13 erklärt worden ist, basiert die zähmodifizierende Wirkung auf der Ausbildung einer zweiten Phase, die in der Epoxidharzmatrix vorliegt. Dabei werden häufig partikelförmige Strukturen gebildet, deren Größen vom nm- bis zum μm -Bereich reichen kann. Ihre Wirkung beruht meist darauf, dass sie Risse stoppen, indem sie die durch Stöße in das Material eingetragene Energie verringern oder verteilen und somit abmildern.[8, 48] Es werden verschiedene mögliche Wirkungsweisen von Toughenern unterschieden,[49] siehe Abb. 15, Abschnitt 3.1.4, wobei einige von ihnen in den hier untersuchten Systemen gefunden worden sind.

Der jeweils wirkende Mechanismus wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Hierfür wurde die entstandene Rissfläche nach der Messung des K_{IC} -Wertes betrachtet. In Tabelle 15 sind die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Messergebnisse zusammengefasst. Zunächst wurde das in dieser Arbeit entwickelte Injektionsharzsystem EXA 30 mit 10% eines Polyethers versetzt (PolyTHF). Dieser bewirkte bereits bei Utaloff[198] im EP-System DGEBA/ IPDA, ein Steigerung des K_{IC} -Wertes von 0,72 auf 0,92 $\text{MPa m}^{1/2}$, bei gleich bleibender T_g .

Tabelle 15: Einfluss verschiedener Toughener auf die T_g und den K_{IC} ausgewählter EP-Systeme aus Tabelle 6, S. 61.

System	Art des Tougheners	T_g (max. $\tan\delta$) ± 2 $^{\circ}\text{C}$	T_g (DSC) ± 2 $^{\circ}\text{C}$	K_{IC} $[\text{MPa m}^{1/2}]$	Veränderung K_{IC} $[\text{MPa m}^{1/2}]$	E-Modul $[\text{MPa}] \pm 7,1 \%$
EXA 30	-	193	194	0,59 \pm 0,03	-	2445
+ 10% PolyTHF	Poly THF mit $M = 2000$ g/mol	153	170	Nicht kompatibel, Separierung des Tougheners	-	1921
+ 5 % Silikonpartikel	Silikonpartikel (0,1 – 3 μm)	-*	-*	0,59 \pm 0,02	\pm 0,00	-*
Dest. Exa 20	-	198	201	0,50 \pm 0,02	-	2184
+ 5% Tri-blockcopolymer	Acrylisches Triblock-copolymer	-	200	0,66 \pm 0,03	+ 0,16	1861
Exa 20 Mix	-	172, 195**	184, 203**	0,57 \pm 0,03	-	1785
+ 10% PEI	Hochleistungs-Thermoplast (PEI (51))	196**, 220***	184, 205**	0,90 \pm 0,04	+ 0,33	1804

* Nicht gemessen, da kein positiver Einfluss auf Bruchzähigkeit (K_{IC} -Wert) ** Die zweite T_g rührt von einer nicht vollständigen Härtung her *** Die höhere T_g rührt von PEI (51) her

Nach der Zugabe und anschließenden Härtung von EXA 30 mit Poly THF kam es in dem hier untersuchten System aber zum Migrieren des Additivs in Form eines klebrigen Films. Demzufolge sind das Epoxidharzsystem und der Toughener PolyTHF nicht miteinander kompatibel. Außerdem wurde eine Abnahme der T_g (max. $\tan\delta$) um 40°C festgestellt, begleitet von einer Verringerung des E-Moduls um 21%.

In einem zweiten Versuch wurde dem EP-System EXA 30 in DGEBA (5) suspendierte Silikonpartikeln zugesetzt, sodass 5% Partikel im System enthalten waren. Eine solche Beladung bewirkte bei Utaloff[198] im EP-System DGEBA/ IPDA eine Steigerung der Bruchzähigkeit um $0,21 \text{ MPa m}^{1/2}$ und im System EMIM AC eine Steigerung um $0,09 \text{ MPa m}^{1/2}$, jeweils bei gleichbleibender T_g . Auch bei Krämer wurde für das System DGEBA/ DMC (10 wt% Partikel) eine Steigerung um $0,26 \text{ MPa m}^{1/2}$ beobachtet.[197] Es wurde jedoch für das System EXA 30 weder ein negativer noch ein positiver Einfluss auf den K_{IC} -Wert festgestellt. Eine Migration wie bei Verwendung des Polyethers war nicht zu beobachten. Um besser zu verstehen, warum es keinen Einfluss auf den K_{IC} -Wert gab, wurden zusätzlich Proben mittels REM untersucht, siehe Abb. 88.

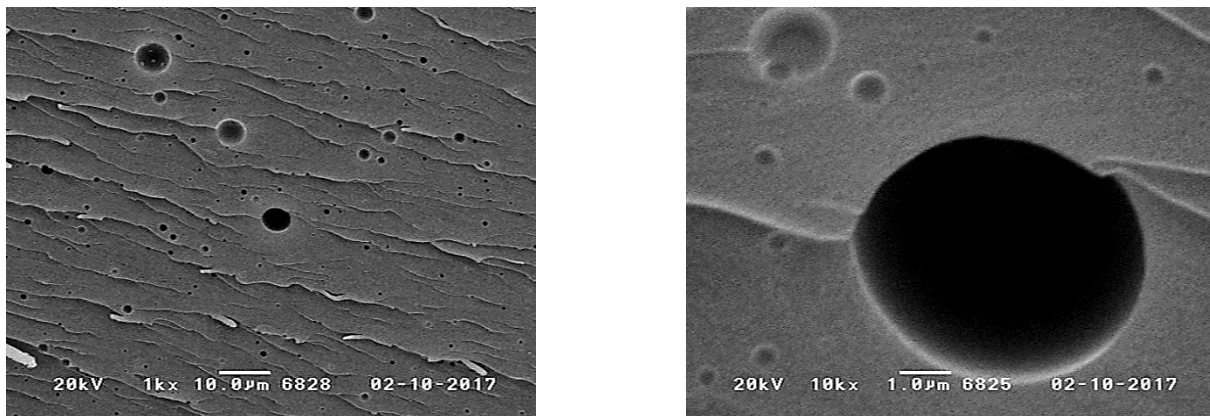


Abb. 88: REM-Aufnahmen einer Probe von EXA 30 unter Zusatz von 5% Silikonpartikel. Rissausbreitung von links nach rechts.

Es sind unterschiedlich große Silikonpartikel, die in die EP-Matrix eingebettet sind, zu erkennen. Die Größen der Partikel liegen im erwarteten Bereich von $0,1 - 3 \mu\text{m}$, was mit den Literaturangaben übereinstimmt.[197] Lediglich einige wenige Partikel sind mit etwa $10 \mu\text{m}$ deutlich größer als erwartet. Obwohl einige Risse offensichtlich durch Crack Pinning oder auch Microcracking (rechts) gestoppt worden sind, ist jedoch entscheidend, dass trotzdem viele der Kautschukpartikel keine sichtbare Wechselwirkung mit den Rissen zeigen.

Abb. 89 zeigt REM-Aufnahmen des Systems Dest. EXA 20, dem 5% des Triblockcopolymers zugesetzt worden waren. Bei ihm handelt es sich um ein sich selbst anordnendes Blockcopolymer, das

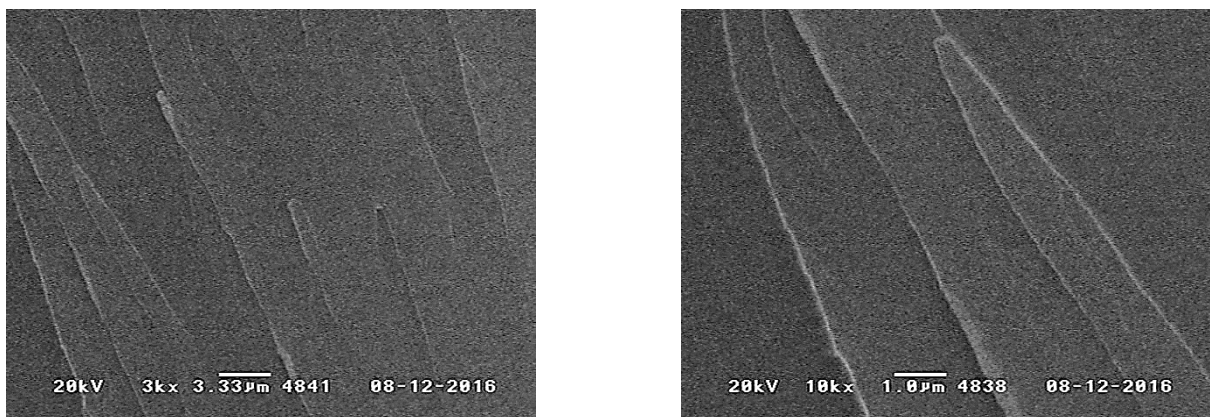


Abb. 89: REM-Aufnahmen einer Probe von Dest. EXA 20 unter Zusatz von 5% des Triblockcopolymers.

eine Zähmodifizierung durch die Ausbildung von Mikrostrukturen im nm-Bereich hervorruft. Es weist sich für das EP-System als besonders kompatibel auf. Trotz der verhältnismäßig geringen Menge von 5% an zugegebenem Toughener wurde eine Erhöhung des K_{IC} -Werts um $0,16 \text{ MPa m}^{1/2}$ festgestellt, wobei die T_g unverändert blieb. In der REM-Aufnahme dieses Systems sind im Vergleich zu den zuvor gezeigten REM-Aufnahmen keine Strukturen im μm -Bereich zu erkennen, doch sehen die Risse bei gleicher Vergrößerung (10kx) feiner aus. Ein solches Verhalten war zu erwarten, da bei selbst anordnenden Blockcopolymeren Strukturen im nm-Bereich gebildet werden. Derartige nm-Strukturen können aufgrund der maximal mit der Rasterelektronenmikroskopie möglichen Auflösung nicht untersucht werden. Lediglich bei einer starken Vergrößerung (Bild rechts) lassen sich feinere Strukturen erahnen.

Anschließend wurden im System EXA 20 Mix 10% Polyetherimid (PEI (51)) als Toughener eingesetzt. Wie bereits in Tabelle 1 auf S. 14 beschrieben worden ist, ermöglichen solche Hochleistungsthermoplaste mit hoher eigener T_g , in diesem Fall $\sim 217^\circ\text{C}$, eine gleichbleibende Wirkung auch bei erhöhten Temperaturen. Dies ist insbesondere für anspruchsvolle Anwendungen wie z. B. im Luftfahrtbereich wichtig. Es wurde kein negativer Einfluss auf die T_g festgestellt. Es lässt sich zusätzlich mittels DMA die T_g (max. $\tan\delta$) des PEI (51) bei 220°C ermitteln (Tabelle 15). Der K_{IC} -Wert wird um $0,33 \text{ MPa m}^{1/2}$ gesteigert, was die stärkste Erhöhung ist, die im Rahmen dieser Untersuchungen festgestellt wurde.

Um diesen starken Einfluss besser zu verstehen, wurden ebenfalls REM-Untersuchungen durchgeführt (siehe die Bilder der REM-Aufnahmen in Abb. 90).

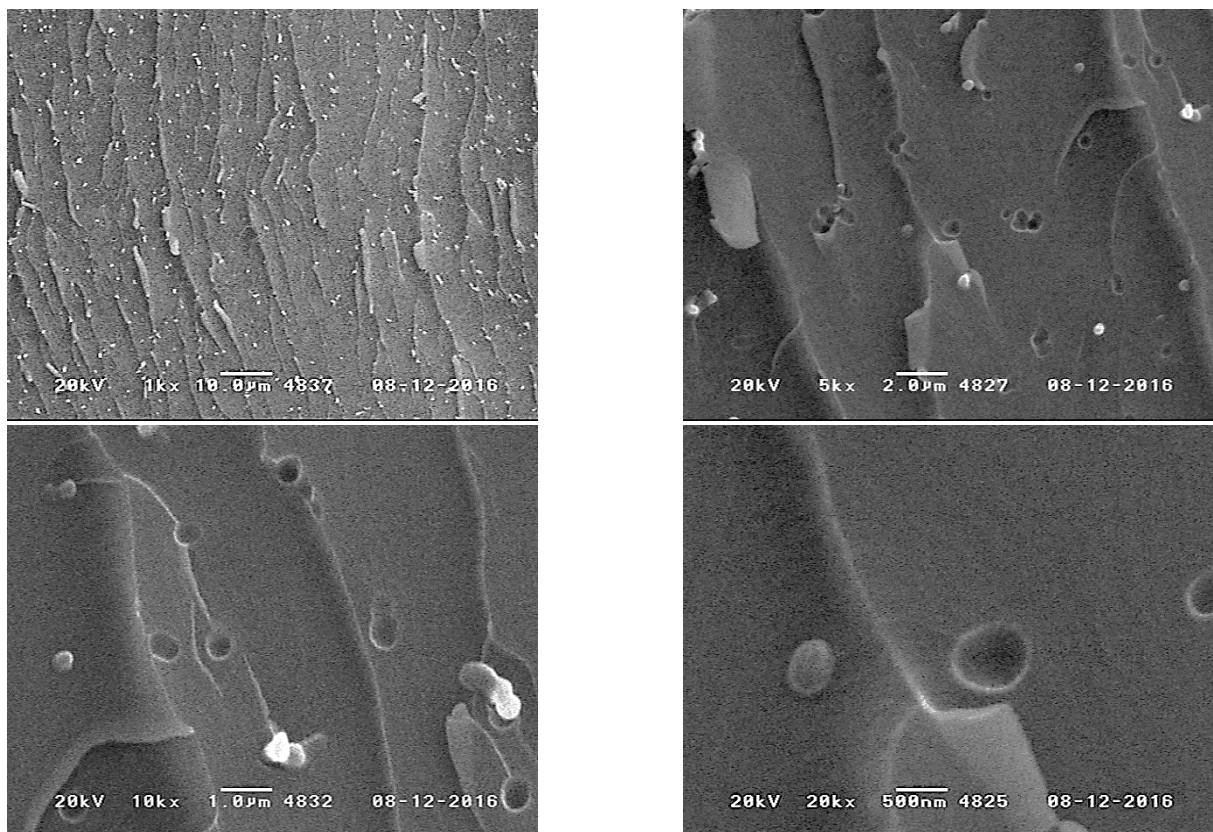


Abb. 90: REM-Aufnahmen einer Probe von EXA 20 Mix unter Zusatz von 10% des Hochleistungsthermoplasts PEI.

Ähnlich wie dies bei Zusatz der Silikonpartikel der Fall ist, sind zunächst runde Strukturen zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind diese jedoch wesentlich einheitlicher in ihrer Größe, die etwa 500 nm beträgt. Ein weiterer deutlicher Unterschied besteht darin, dass die Mehrzahl der Partikel Wechselwirkungen mit den Rissen zeigen. Hier ist hervorzuheben, dass alle in Abb. 15 dargestellten Wirkungsweisen von Toughenern, Crack Pinning, Crack Bowing, Crack Path Deflection, Microcracking und Particle-Yielding, zu finden sind, weshalb das verwendete PEI (**51**) effektiv wirken kann.

Die Untersuchungen haben somit gezeigt, dass Toughener, welche in EP-systemen gehärtet mit cycloaliphatischen Aminen wie IPDA (**12**) oder DMC, oder gehärtete durch EMIM AC (anionische Homopolymerisation) effektiv sind, in den hier untersuchten Systemen nicht wirkungsvoll sind. Dies ist durch den in dieser Arbeit eingesetzten aromatischen Aminhärter M-DEA zu erklären, welcher die Kompatibilität und Effizienz einzelner Zähmodifizier herabsetzt. Hingegen zeigt der Hochleistungs-Thermoplast PEI und das acrylische Triblockcopolymer eine hohe Effektivität.

4.2. EP-basierte Injektionsharze mit Glasübergangstemperaturen zwischen 120°C – 150°C

Neben Injektionssystemen für den T_g -Bereich von 190°C-200°C sollten zudem Systeme mit T_g s im Bereich von 130°C-150°C untersucht werden, um einen tieferen Einblick in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen unterschiedlicher Harz/Härterkombinationen zu erlangen. Für solche Systeme sind Injektionstemperaturen von 80°C bei einer Viskosität von 250 mPa*s übliche Parameter (Härtungsregime: 2h bei 80°C, 90 min bei 130°C, Heizrate 2°C/min). In Abb. 91 sind übliche Anforderungen an solche Systeme für Injektionszwecke dargestellt.

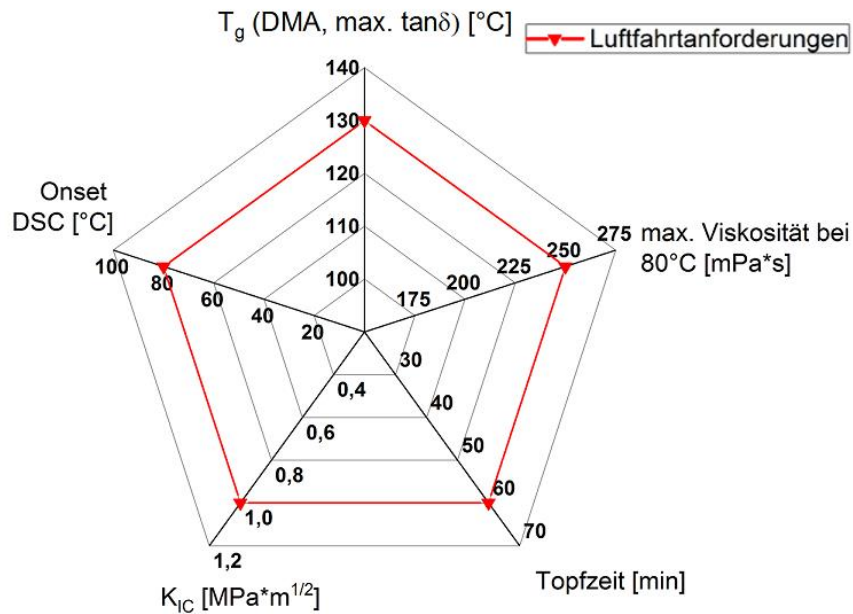


Abb. 91: Luftfahrtspezifische Anforderungen an EP-Systeme mit T_g s zwischen 120°C – 150°C.

Zum einen sollten erneut aminisch gehärtete Systeme untersucht und deren Härtingsreaktion beschleunigt bzw. verlangsamt werden. Zum andern sollten auch andere Härtingsmechanismen wie die anionische Homopolymerisation von EP-Harzen, welche durch Imidazolsalze initiiert wird, in die Untersuchungen einbezogen werden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sollten mit denen der aminisch gehärteten Systemen verglichen und mit den in der Literatur aufgeführten Erkenntnissen und Ergebnissen verglichen werden.

Zunächst wurden geeignete, toxikologisch unbedenkliche Harze, Härter und Zähmodifizier ausgewählt und zu Formulierungen kombiniert. Hierbei waren sowohl deren Viskositätsverlauf als auch die vollständige Charakterisierung der gehärteten Reinharzmaterialien von großem Interesse. Um die für die Harzsysteme am besten geeignete Härterkomponente ausfindig zu machen, wurden sowohl cycloaliphatische und aromatische Amine als auch die anionische Homopolymerisation von DGEBA (5) untersucht. Zudem wurde die Möglichkeit untersucht, die Härtingsreaktion von Aminen zu beschleunigen bzw. zu verlangsamen.

4.2.1. Cycloaliphatische Amine als Härter und Verlangsamung der Härtungsreaktion

Es wurde zunächst untersucht, ob sich cycloaliphatische Amine als Härter für solche Systeme eignen.

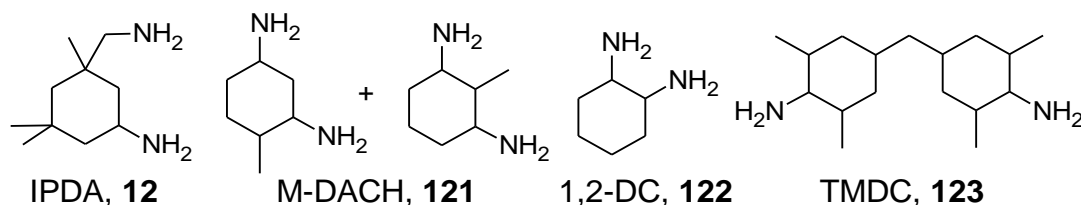


Abb. 92: Die getesteten flüssigen cycloaliphatischen Aminhärter von links oben nach rechts unten: IPDA (**12**), M-DACH (**121**), 1,2-DC (**122**) und TMDC (**123**).

In Abb. 92 sind die Molekülstrukturen der verschiedenen untersuchten cycloaliphatischen Aminhärter dargestellt. Die Härter Isophorondiamin (IPDA, (**12**)), M-DACH (**121**), 1,2-Diaminocyclohexan (1,2-DC, (**122**)) und TMDC (**123**) haben jeweils zwei primäre Aminogruppen. Verbindungen wie 1,2-DC (**122**) werden beispielsweise in EP-Harz-basierten Kompositen für High-Performance-Anwendungen eingesetzt, die beispielsweise für Rotorblätter von Windkraftanlagen, Flugzeug- oder Automobilteile sowie Teile von Sportgeräten, wie Rennrädern oder aber auch für Stiele von Golfschlägern verwendet werden.^[277] IPDA (**12**) ist unter den cycloaliphatischen Aminen das in der Industrie am häufigsten eingesetzte.^[14] Als EP-Harz wurde das bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnte Standard-DGEBA (**5**) verwendet. Zum Vergleich der Reaktivitäten der einzelnen Härter wurden die aus DGEBA (**5**) und Härter bestehenden Mischungen analog den im ersten Kapitel beschriebenen Mischungen mittels DSC-Messungen untersucht.

DSC-Untersuchungen

In Abb. 93 sind die DSC-Kurven von Mischungen der flüssigen Amine mit DGEBA (**5**) dargestellt. Nachfolgend werden alle aus DGEBA (**5**) und einem aminischen Härter bestehenden Systeme nach

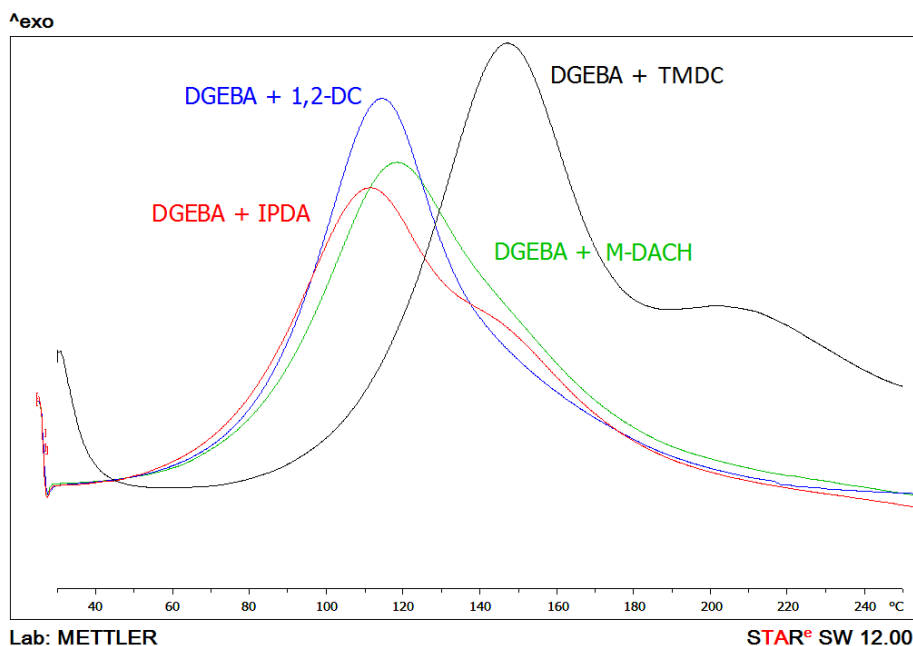


Abb. 93: DSC-Kurve der Aushärtung von Systemen mit DGEBA (**5**) als Harz und flüssigen cycloaliphatischen Amin-Härtern.

dem jeweiligen Amin benannt. IPDA (**12**), M-DACH (**121**) und 1,2-DC (**122**) haben ähnliche Reaktivitäten. Bei der Injektionstemperatur von 80°C ist die Härtingsreaktion bereits deutlich festzustellen. Dieser Befund wurde für IPDA (**12**) mittels isothermer Rheologiemessung (Abb. 102, S. 100) bestätigt.

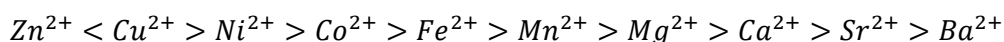
Weil die hier untersuchten aminischen Härter deutlich reaktiver als die aromatischen Amine sind, wurde versucht, ausgewählte Härter in ihrer Reaktivität zu verlangsamen.

Verlangsamung der Härtingsreaktion durch Komplexierung der cycloaliphatischen Amine

Die Reaktivität der untersuchten cycloaliphatischen Amine, d. h. die nukleophile Addition an den Oxiranring, sollte vermindert werden, da diese bereits bei 80°C das Epoxidharz merklich härten.

Dies sollte durch die literaturbekannte Komplexierung der Aminogruppen, [278, 279] und damit verbunden durch die temperatur-latente Blockierung der Nukleophilie der Amine erzielt werden.

In der Koordinationschemie zeigt die Irving-Williams-Reihe den folgenden generellen Trend für die Stabilität von oktaedrischen Komplexen mit zweiwertigen Metallionen $[M(L)_6]^{2+}$: [280]



Je nach Stabilität zerfällt im Idealfall der gebildete Komplex erst bei höheren Temperaturen, bei denen das freie Amin bereits reagieren kann, worauf es schnell zur Härtingsreaktion des EP-Systems kommt. So kann die Härtung von Aminen zu höheren Temperaturen verschoben werden. Hierzu stellte beispielsweise Kurnoskin verschiedene Amin-Metallkomplexe basierend auf aliphatischen Aminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin und Triethylentetramin und unterschiedlichen Metallionen wie den bereits oben genannten zweiwertigen, aber auch Mn^{4+} und Fe^{3+} , her. [279] Somit konnte er zudem die thermischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften von EP-Systemen erhöhen. Er stellte ebenfalls fest, dass die Komplexe verschiedener Metallionen aufgrund unterschiedlicher Stabilitäten verschiedene Reaktivitäten gegenüber Epoxidharzen zeigen.

Da sich Zinkkomplexe als effektiv gezeigt hatten, wurde für die nachfolgenden Komplexierungsversuche eine Zinkverbindung, Zinkneodecanoat ($ZnNeo_2$), ausgewählt. Diese Substanz gehört zur Gruppe der Zinkseifen, die aus Zinkionen und verschiedenen Fettsäuren bestehen. Im Gegensatz zu den meisten Zn^{2+} Verbindungen ist sie wegen des Anteils von aliphatischen Gruppen bei RT noch fließfähig.

Durch die Komplexierung von IPDA (**12**) bzw. 1,2-DC (**122**) mit $ZnNeo_2$ wurden zwei Komplexe erhalten. Hierbei wurde jeweils $ZnNeo_2$ in trockenem THF vorgelegt und unter Rühren das Amin hinzugetropft. Die Komplexierung machte sich jeweils durch einen Temperaturanstieg bemerkbar. Die genaue Durchführung ist im Anhang, Abschnitt 5.2.1, ab S. 161 beschrieben. Beide Verbindungen wurden trotz der eingesetzten fließfähigen Zinkseife als Feststoffe erhalten, die sich nicht im Epoxidharz auflösen, sondern darin jeweils als fein verteiltes Pulver vorliegen. Somit war es auch bei erhöhten Temperaturen nicht möglich, diese Substanzen im Harz aufzulösen. Eine Erhöhung der Aminmenge in Bezug auf ein Metallzentrum war nicht möglich. Somit werden zwei Aminogruppen von einem Zinkzentrum komplexiert. Dies bedingt, dass zur Härtung des Harzes vergleichsweise hohe Mengen der Komplexe eingesetzt werden müssen, was zusätzlich zu einer starken Erhöhung der Viskosität führt.

DSC-Untersuchungen

Um die Verlangsamung der Reaktion aufgrund der Komplexbildung quantifizieren zu können, wurden frische Mischungen der beiden komplexierten Amine mit DGEBA (**5**) angefertigt und mittels DSC untersucht. Die erhaltenen DSC-Kurven sind in Abb. 94 und die zugehörigen Messergebnisse in Tabelle 16 zusammengefasst. Hierbei wurden beide Komponenten in stöchiometrischen Mengen miteinander vermischt, so dass somit kein Überschuss an Oxiran- oder N-H-Gruppen vorlag.

Es ist zu erkennen, dass die beiden Härtungspeaks deutlich zu höheren Temperaturen verschoben worden sind. Bei Verwendung von $\text{Zn}(\text{Neo})_2(1,2\text{-DC})_1$ wird die Onset-Temperatur um etwa 54°C auf 134°C und das Peakmaximum um etwa 47°C auf 161°C erhöht. Somit ist hinsichtlich der Reaktionsrate das Verarbeiten dieses Systems bei 80°C möglich, da bei dieser Temperatur noch keine Reaktion in der DSC-Kurve zu erkennen ist. Der Härtungspeak ist zudem deutlich schmaler und symmetrisch. Bei Verwendung des Komplexes $\text{Zn}(\text{Neo})_2(\text{IPDA})_1$ wird nach der verzögert einsetzenden Härtung die Onset-Temperatur um etwa 34°C auf 107°C und das Peakmaximum um etwa 36°C auf 148°C zu höheren Temperaturen verschoben. Das Verarbeiten des Systems wäre so ebenfalls bei 80°C möglich, wobei hierfür allerdings eine kürzere Zeit als bei Verwendung von $\text{Zn}(\text{Neo})_2(1,2\text{-DC})_1$ zur Verfügung stünde. Im Gegensatz zu diesem Komplex ist der Härtungspeak deutlich abgeflacht und weniger symmetrisch.

Die Komplexbildung der aminischen Härter und die damit verbundene temperatur-latente Blockierung der Nukleophilie der Amine führt erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der Härtungstemperatur. Das Härteverhalten der Amine wurde so erfolgreich angepasst. Aufgrund der starken Viskositätssteigerung

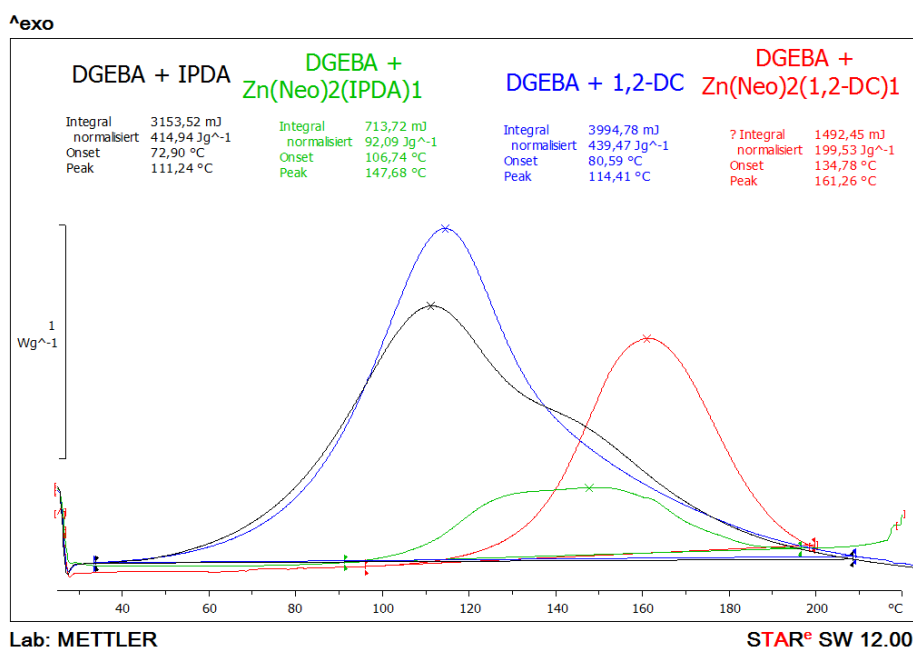


Abb. 94: DSC-Kurven der Aushärtung von Systemen mit DGEBA (**5**) als Harz und den synthetisierten Aminkomplexen als Härtern.

und der Schwerlöslichkeit der Aminkomplexe sind diese für den Prepreg-Prozess, aber nicht für den RTM-Prozess geeignet. Eine weitere Möglichkeit, neben der Verlangsamung der Härtungsreaktion von Aminen, stellt ihre Beschleunigung dar. Hierfür bieten sich besonders die bereits untersuchten aromatischen Amine an, deren Molekülstrukturen in Abb. 54, S.50 dargestellt sind.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Messwerte aus den DSC-Untersuchungen der beiden Aminkomplexe.

Härter	Onset ± 2 [°C]	Erhöhung Onset ± 2 [°C]	Peak- maximum ± 2 [°C]	Erhöhung Peak- maximum ± 2 [°C]	Enthalpie [J/g] ± 1,5%	Abfall Enthalpie [%] ± 1,5%
$\text{Zn}(\text{Neo})_2(\text{IPDA})_1$	107	34	148	36	92	-78
$\text{Zn}(\text{Neo})_2(1,2\text{-DC})_1$	135	54	161	47	200	-55

4.2.2. Aromatische Amine als Härter und Beschleunigung der Härtungsreaktion

Die vorherigen Untersuchungen von cycloaliphatischen Aminen und deren reaktionsträgeren Koordinationsverbindungen haben gezeigt, dass diese für Injektionsverfahren mit langer Füllzeit des Werkzeugs (Offenzeit) ungeeignet sind.

Als Alternative wurde die Beschleunigung der Härtungsreaktion von aromatischen Aminhärtern untersucht, da es bereits literaturbekannt ist, dass sich die Reaktivität aromatischer Härter durch sogenannte Beschleuniger erhöhen lässt.[21]

Die Aminhärtung lässt sich generell durch OH-acide Verbindungen wie Alkohole, Phenole und Säuren beschleunigen.[274] Bei Alkoholen kommt es, wie in Abb. 95 dargestellt ist, zur Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom des Oxiranrings mittels Wasserstoffbrückenbindungen. Auf diese Weise wird der nukleophile Angriff desamins erleichtert und die Reaktion somit beschleunigt. Die beschleunigende Wirkung steigt mit der Acidität der Verbindungen, wodurch auch Säuren als Beschleuniger wirken

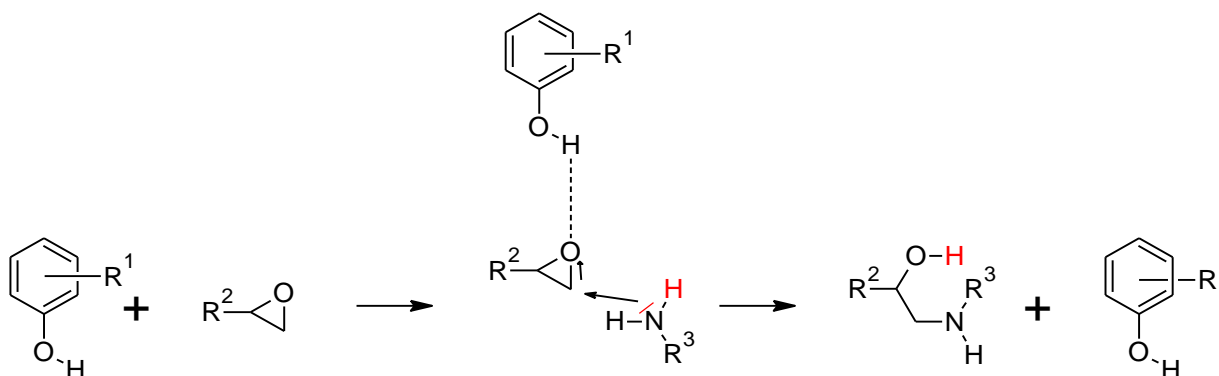


Abb. 95: Beschleunigung der Aminhärtung von EP-Harzen mittels Phenolen.[274]

können. Allerdings können Säuren auch mit dem Aminhärter direkt zu den entsprechenden Salzen reagieren, was aber dazu führt, dass die Reaktion in diesem Fall verlangsamt wird.

Auch tertiäre Amine können die Härtungsreaktion beschleunigen, ihre Wirkung basiert, wie in Abb. 96 dargestellt ist, darauf, dass sie, sobald der verwendete aminische Härter nukleophil den Oxiranring

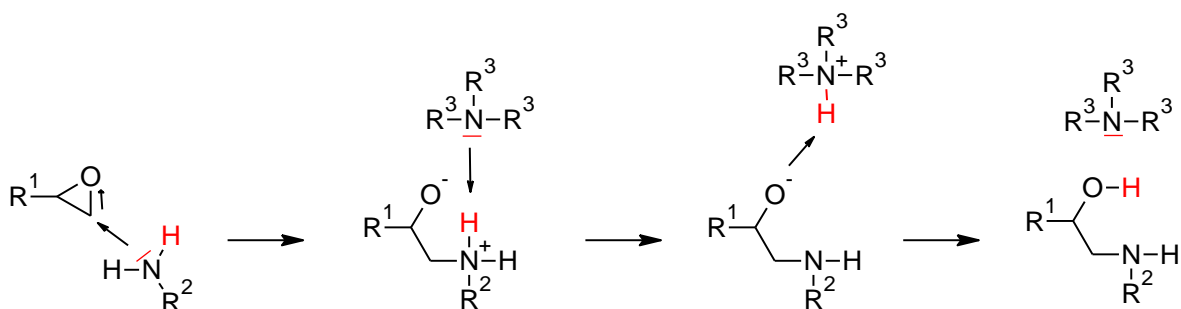


Abb. 96: Beschleunigung der Aminhärtung von EP-Harzen mittels tertiärer Amine.

angegriffen hat, kurzzeitig ein Proton abstrahieren. Somit kommt es ebenfalls zur Beschleunigung der Härtungsreaktion.[19, 21, 273, 275] Als zu beschleunigendes EP-System wurden DGEBA (**5**) als Harz und M-DEA (**30**) (siehe Abb. 54) als Härter gewählt, nachfolgend nur noch M-DEA (**30**)

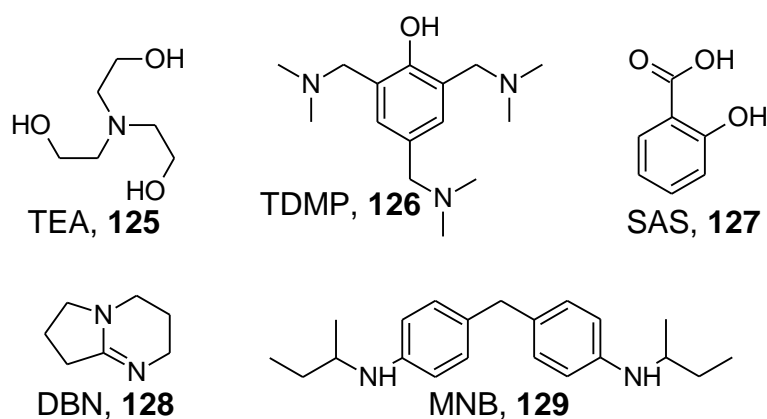


Abb. 97: Die verschiedenen getesteten Beschleuniger. Von links oben nach rechts unten: Triethanolamin (TEA, (**125**)), 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol (TDMP (**126**)), Salicylsäure (SAS (**127**)), 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en (DBN (**128**)) und 4,4'-Methylenebis(N-sec-butylanilin) (MNB (**129**)).

genannt. Die verschiedenen jeweils zu 5 phr eingesetzten Beschleuniger sind in Abb. 97 abgebildet. Triethanolamin (TEA (**125**)) ist eine Kombination aus tertiärem Amin und aliphatischem Alkohol. Tris(dimethylaminomethyl)phenol (TDMP (**126**)), ein üblicher Beschleuniger für aminisch gehärtete EP-Systeme,[8] kombiniert drei tertiäre Aminogruppen mit einer aliphatischen Alkoholgruppe. Die Salicylsäure (SAS (**127**)) kann durch ihre phenolische OH-Gruppe und die Carboxylgruppe die Härtung beschleunigen. 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en (DBN (**128**)) und 4,4'-Methylenebis(N-sec-butylanilin) (MNB (**129**)) enthalten jeweils tertiäre bzw. sekundäre Aminogruppen, welche ebenfalls beschleunigend wirken.

DSC-Untersuchungen

Um die Beschleunigung der Reaktion quantifizieren zu können, wurden frische Mischungen angefertigt. Alle verwendeten Beschleuniger bis auf SAS (**127**) sind bei RT flüssig und wurden in das vorgemischte EP-System mittels Speedmixer eingearbeitet. Lediglich SAS (**127**) musste zuvor bei 60°C in der Hälfte des reinen EP-Harzes mittels Dissolver gelöst werden. In die zweite Hälfte wurde ebenfalls mittels Dissolver M-DEA (**30**) eingearbeitet, und anschließend wurden beide Teile der

Mischung bei RT vereint. Werden hingegen alle Komponenten zusammen im Speedmixer homogenisiert, so kann es schnell zur ungewollten Aushärtung während der Einarbeitung kommen. Die Mischungen wurden mittels DSC untersucht (siehe DSC-Kurve in Abb. 98).

Wie bereits festgestellt worden war, liegt das Peakmaximum des reinen EP-Systems bei 227°C, siehe rote Kurve. Wird MNB (**129**) hinzugegeben, bleibt der Härtingsprozess des EP-Systems nahezu unbeeinflusst. Dies lässt sich dadurch erklären, dass es sich bei dieser Verbindung um ein sekundäres aromatisches Amin handelt, das nur mit einem Anteil von 5 phr vorliegt. Aufgrund seines aromatischen Charakters unterscheidet sich seine Reaktivität von M-DEA (**30**) nicht sonderlich, beide Peaks überlagern sich. Zudem sind bezogen auf die Masse relativ wenige Aminogruppen vorhanden,

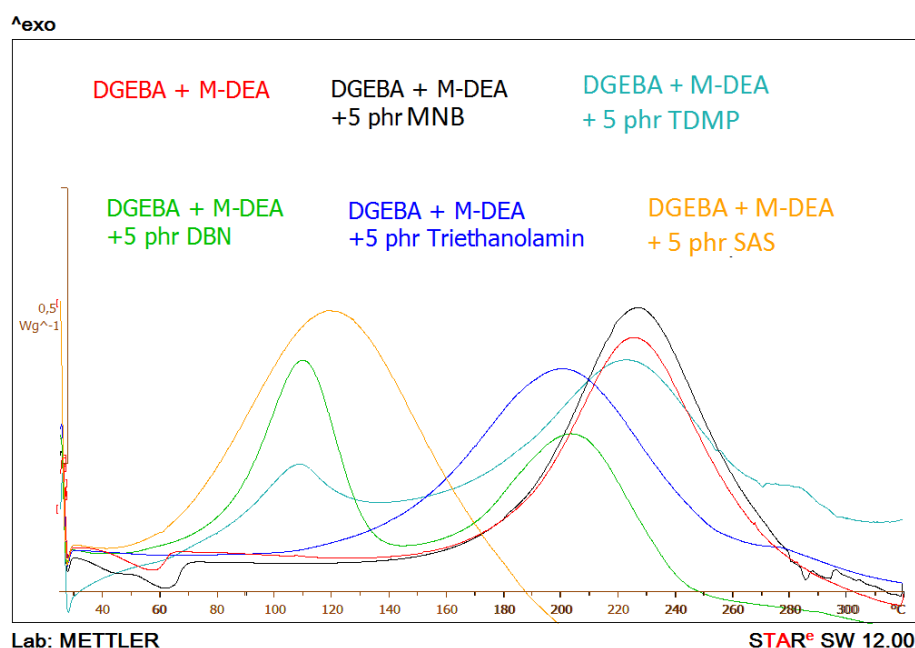
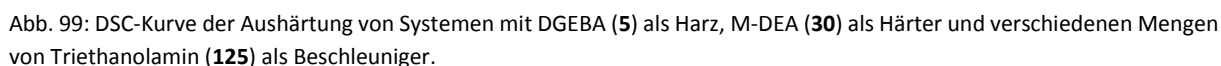


Abb. 98: DSC-Kurve der Aushärtung von Systemen mit DGEBA (**5**) als Harz, M-DEA (**30**) als Härter und verschiedenen Beschleunigern.

wodurch ein zusätzlicher Härtingspeak nur gering ausgeprägt und damit schwer erkennbar ist. Die DSC-Untersuchungen ergaben, dass TDMP (**126**) und DBN (**128**) eine starke Beschleunigung der Härtingsreaktion hervorrufen. Der Härtingspeak zerfällt in zwei aufeinanderfolgende Maxima, wobei das erste etwa bei 110°C liegt. Die Reaktion ist bereits bei 80°C deutlich festzustellen. Da zudem das zweite Maximum bei über 200°C liegt, sind diese Beschleuniger nicht geeignet, weil es bei der üblicherweise zulässigen Härtingstemperatur von maximal 130°C nicht zur vollständigen Aushärtung käme. Lediglich Triethanolamin (**125**) und Salicylsäure führen zu einer Beschleunigung der Härtingsreaktion, ohne dass der Härtingspeak in mehrere Maxima zerfällt. Die DSC-Untersuchungen ergaben, dass Triethanolamin (**125**) zu einer Absenkung des Peakmaximums um etwa 23°C führt, wogegen Salicylsäure dieses um etwa 105°C absenkt. Dies lässt sich bei Salicylsäure mit dem Vorhandensein von zwei nahe benachbarten beschleunigenden Gruppen erklären. Die hohe Acidität der Säuregruppe mit einem pK_s -Wert von 2,75 und die OH-Gruppe mit einem Wert von 12,38 führen zu einer starken Beschleunigung. Triethanolamin (**125**) trägt zwar drei aliphatische OH-

Diese Ergebnisse sind gut mit den in der Arbeit von A. Schmidt aufgeführten Resultaten vergleichbar,^[273] in der ein reaktives aminisch härtendes EP-System beschrieben ist, welches zur Herstellung von Fahrzeugteilen geeignet sein sollte und teilweise mit den gleichen Verbindungen beschleunigt wurde. Als Harz kam DGEBA (**5**) und als Härter ein Gemisch aus Aminoethylpiperazin, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexane (1,3-BAC) und Bisphenol A als Beschleuniger zum Einsatz. Dort wurde die Erhöhung der Reaktivität hauptsächlich mit Hilfe der relativen Viskositätsverläufe ermittelt.

Um den Einfluss der Menge von SAS (127) und TEA (125) auf das hier untersuchte System besser verstehen zu können, wurden anschließend weitere Untersuchungen unter Anwendung unterschiedlicher Konzentrationen beider Beschleuniger durchgeführt. In Abb. 99 sind die DSC-Kurven, die mit 5, 10 und 15 phr TEA (125) erhalten wurden und in Abb. 100 die mit 0,5, 2,0 und 5,0 phr SAS (127) erhalten wurden, aufgeführt.



Seite 98

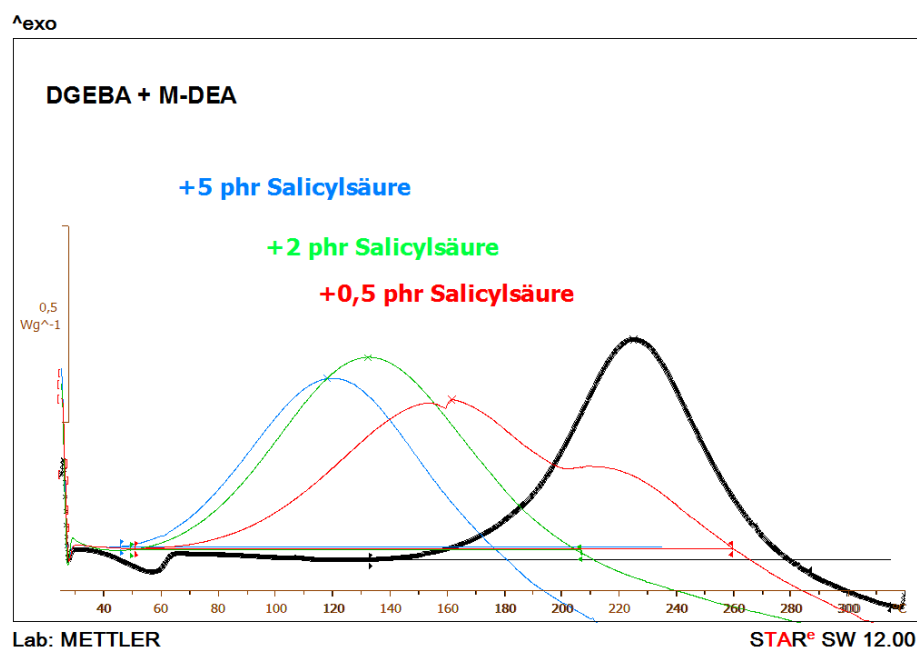


Abb. 100: DSC-Kurven der Aushärtung von Systemen mit DGEBA (5) als Harz, M-DEA (30) als Härter und verschiedenen Mengen von Salicylsäure (127) als Beschleuniger.

Wie in Abb. 101 zu erkennen ist, wird bei der Zugabe der beiden Beschleuniger keine lineare Absenkung des Peakmaximums und der Onset-Temperatur mit steigender Konzentration erhalten: Die Werte fallen bei der geringsten Zugabe am steilsten ab, jedoch bei weiter steigender Konzentration nur noch schwächer. Generell ist die Abnahme für die Onset-Temperatur etwas niedriger als für das Peakmaximum. Es ist ersichtlich, dass bereits bei einer Zugabe von 0,5 phr SAS

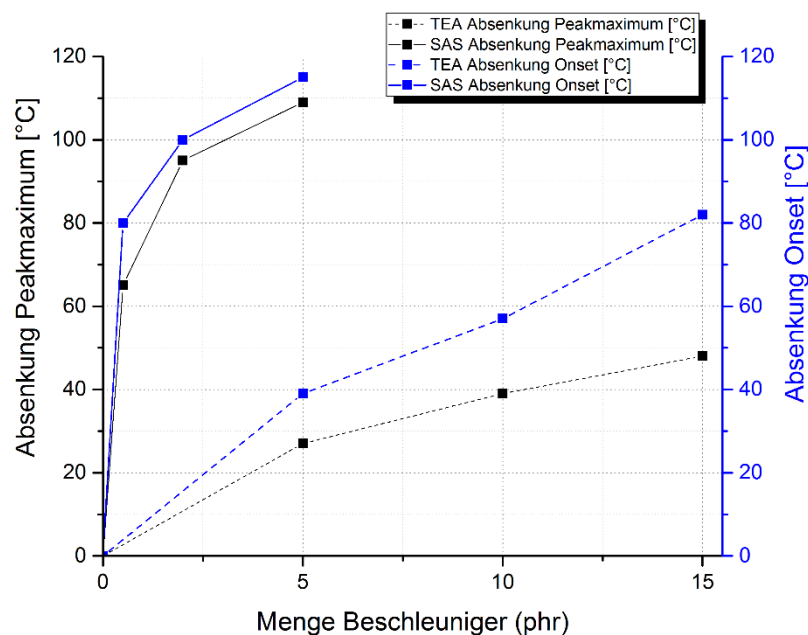


Abb. 101: Absenkung des Peakmaximums und der Onset-Temperatur (jeweils mittels DSC-Messungen bestimmt) der Härtung bei TEA- und SAS-Zugabe.

(**127**) die Werte stärker abgesenkt werden als bei 15 phr TEA (**125**). Besonders auffällig ist, dass der Endpunkt des Härtungspeaks bei TEA-Zugabe nicht sonderlich verändert wird. Somit kommt es beim ausgewählten Härtungsregime zu keiner vollständigen Härtung. Bei Zugabe von 10 phr TEA (**125**) wurde nach der Härtung ein wachsartiges Material erhalten, dessen T_g unterhalb von 100°C liegt, weswegen SAS (**127**) zu bevorzugen ist. Bei einer Zugabe von 0,5 phr SAS (**127**) liegen aber noch zwei Peaks in der DSC-Kurve vor. Dies zeigt, dass der Beschleuniger nicht ausreicht, um auf jede ablaufende nukleophile Addition der Amine an den Oxiranring einwirken zu können. Erst bei Zugaben ab 2 phr wird ein einheitlicher Härtungspeak sichtbar. Da die Härtung auch früher als beim Einsatz von TEA (**125**) abgeschlossen ist, eignet sich SAS (**127**) gut als Beschleuniger für dieses System.

Nach der Härtung und Zugabe von 2 phr SAS (**127**) wird ein festes Material erhalten, welches den Ansprüchen an die T_g genügt. Um zu untersuchen, wie hoch die Viskosität bei der Injektionstemperatur von 80°C ist, wurden anschließend rheologische Untersuchungen durchgeführt.

Einfluss der Beschleuniger auf den Viskositätsverlauf

Es wurde die Injektionsviskosität des Systems M-DEA bei 80°C unter Zugabe von SAS (**127**) und TEA (**125**) untersucht. Die hierbei erhaltenen Viskositätsverläufe sind nachfolgend in Abb. 102 dargestellt. Das reine M-DEA-System ist bei 80°C recht wenig reaktiv, so dass im Verlauf von 60 min die Viskosität nahezu unverändert bleibt. Wurden 10 phr TEA (**125**) hinzugegeben, war ein deutlicher Viskositätsanstieg innerhalb einer Stunde festzustellen, wobei der Gelpunkt aber nicht erreicht wurde.

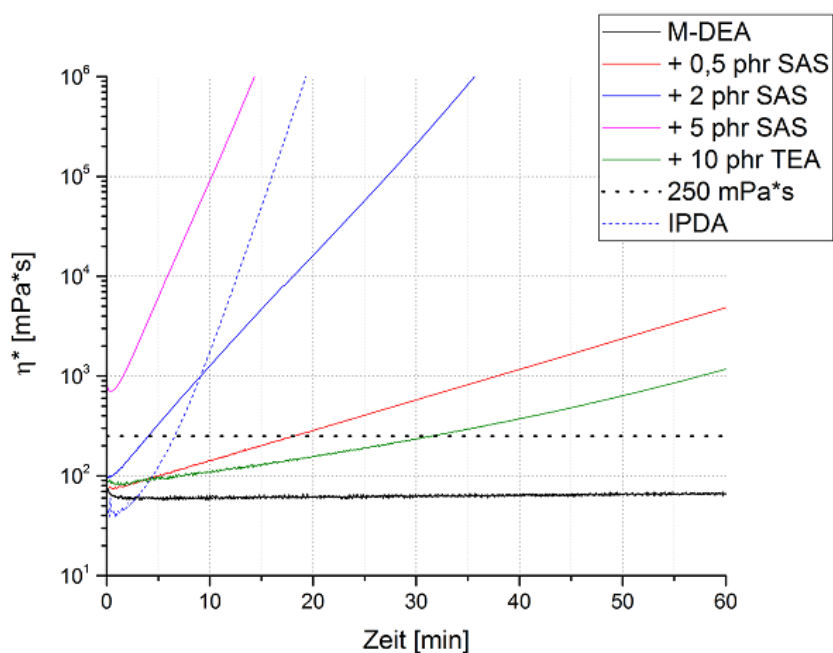


Abb. 102: Isothermer Viskositätsverlauf des Systems M-DEA bei 80°C unter Zugabe von 0,5, 2, 5 phr SAS (**127**) und 10 phr TEA (**125**) im Vergleich zum System IPDA.

Wurde stattdessen SAS (**127**) hinzugegeben, erfolgte bereits bei der Zugabe von 0,5 phr ein stärkerer Anstieg der Viskosität, was sich mit den Ergebnissen der DSC-Messungen deckt. Bei Verwendung von 0,5 und 2 phr liegt sie jedoch noch unter dem üblicherweise zulässigen Maximalwert 250 mPa*s (gestrichelte schwarze Linie). Lediglich die mögliche Injektionszeit sinkt. Bei 0,5 phr werden die 250 mPa*s nach etwa 18 min erreicht, der Gelpunkt wird hingegen nicht erreicht. Wurden 2 phr SAS

(127) zugesetzt, so überstieg die Viskosität den Zielwert bereits nach etwa 5 min, wobei der Gelpunkt aber erst nach etwa 49 min erreicht wurde. Die Zugabe von 5 phr SAS (127) führte jedoch zu einem zu schnellen Aushärten. Bereits die Anfangsviskosität lag bei über 250 mPa*s und der Gelpunkt wurde nach 21 min erreicht.

4.2.3. Einsatz von DICY als Cohärter für homopolymerisierte Systeme

Um weitere Lösungsansätze aufzuzeigen wurde neben dem Härtungsmechanismus der Polyaddition (Aminhärter) auch die anionische Homopolymerisation von EP-Harzen, die mittels Imidazolsalze initiiert wird, untersucht. Als Initiator der EP-Homopolymerisation wurde das Imidazolderivat 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM Ac (130)) gewählt und Dicyandiamid (DICY, (36)) als Cohärter (EMIM Ac-DICY) eingesetzt, da dieses System ein gewünschtes Härtungsverhalten aufweist. Die chemischen Strukturen sind in Abb. 103 dargestellt. Das mechanische Verhalten der mit Imidazolen gehärteten Harzsysteme ist im Vergleich zu mit aminischen Härtern gehärteten Harzen häufig verschlechtert, was beispielsweise in Untersuchungen von Utaloff festgestellt worden war.[198] Mit dem Ziel eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erreichen wurde untersucht, ob DICY (36) als Cohärter einen positiven Einfluss hat. Wie bereits im Abschnitt 3.1.3 ab S. 11 erläutert worden ist, handelt es sich bei DICY (36) um ein im EP-Harz normalerweise unlösliches Pulver, welches im RTM-Prozess nicht verarbeitet werden kann.

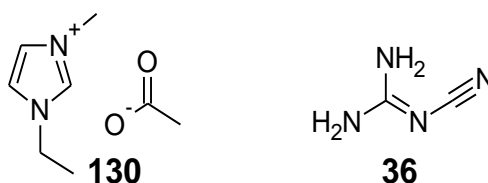


Abb. 103: Das verwendete Härtungsreagenz 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM Ac (130)) und Dicyandiamid (DICY (36)) als Cohärter.

Dieses System ist gemäß Literaturangaben deutlich latenter als bei alleiniger Verwendung des Imidazolsalzes EMIM Ac (130), was sich durch die Anwesenheit von DICY (36) erklären lässt. Laut Literatur wird diese erhöhte Latenz durch einen stabilisierenden Effekt von DICY auf das EMIM Ac-Kation hervorgerufen, was mittels ¹H-NMR bestätigt wurde.[273] Das Besondere an diesem System ist, dass bei einem bestimmten Mischungsbereich DICY (36) im flüssigen Härter vollständig löslich ist.[273, 282] Somit ist, wenn dieses System im richtigen Mischungsverhältnis eingesetzt wird, der RTM-Prozess problemlos anwendbar.

DSC-Untersuchungen

Für alle weiteren Untersuchungen wurde das literaturbekannte System „EMIM Ac + DICY 2,63:2,37“ ausgewählt,[273] im Folgenden nur noch „EMIM Ac-DICY“ genannt. Nach Anwendung des Härtungsregimes (siehe Abschnitt 4.2, ab S. 91) und Ermittlung der T_g (max. tanδ) wurde festgestellt, dass der Wert im Erwartungsbereich von 120°C-150°C liegt (siehe Tabelle 17). Es wurde daher für weitere Untersuchungen herangezogen.

Tabelle 17: Mittels DMA bestimmte T_g (max. $\tan\delta$) von DGEBA (5) mit EMIM Ac/DICY-Mischungen als Härtingsreagenz.

System	T_g (max. $\tan\delta$) [$^{\circ}\text{C}$]
EMIM Ac + DICY 2,63:2,37 = „EMIM Ac-DICY“	146

Beeinflussung des Viskositätsverlaufes der ungehärteten EMIM Ac-DICY-Formulierung durch unterschiedliche Injektionstemperaturen

Es wurde die Injektionsviskosität des Systems EMIM Ac-DICY bei 60 $^{\circ}\text{C}$, 70 $^{\circ}\text{C}$ und 80 $^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zu reinem EMIM Ac (130) untersucht, siehe Abb. 104. Die mit reinem EMIM Ac (130) erhaltene Viskositätsverlaufskurve zeigt, dass dieses System bei 80 $^{\circ}\text{C}$ reaktiv ist, wobei die üblicherweise

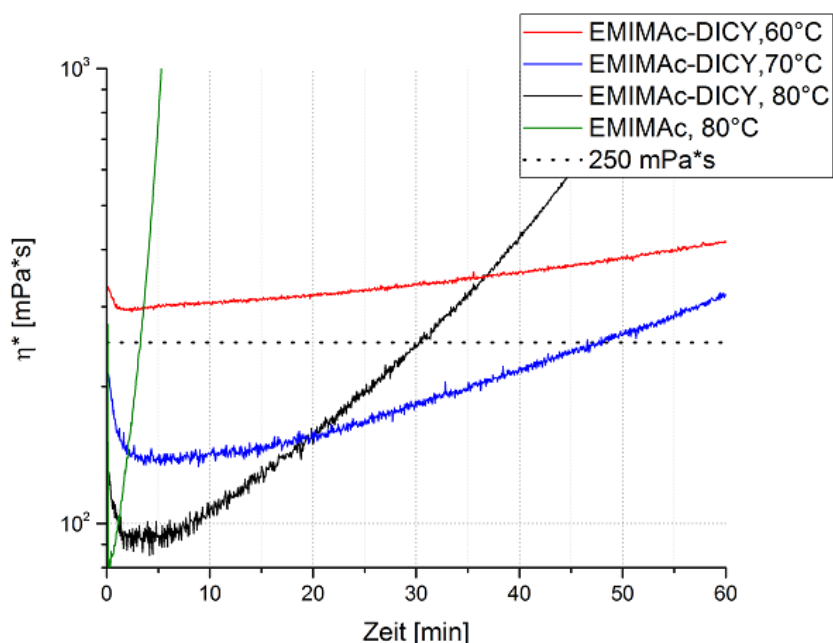


Abb. 104: Isothermer Viskositätsverlauf des Systems EMIM Ac-DICY bei 60, 70 und 80 $^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zum System EMIM Ac (130) bei 80 $^{\circ}\text{C}$.

maximal zulässige Injektionsviskosität von 250 mPa*s nach weniger als 5 min erreicht wird. Wird EMIM Ac (130) in Mischung mit DICY (36) als flüssiges Härtergemisch eingesetzt, so steigt die Viskosität bei derselben Temperatur deutlich langsamer an. Die isothermen Viskositätsmessungen bestätigen somit die Ergebnisse der DSC-Messungen. Die 250 mPa*s werden erst nach 30 min erreicht. Das Absenken der Injektionstemperatur auf 70 $^{\circ}\text{C}$ führt zu einer Verlängerung der Zeit auf 47 min, bis 250 mPa*s erreicht werden. Ein Absenken auf 60 $^{\circ}\text{C}$ hingegen ist für das gewünschte Injektionsverhalten nicht praktikabel. Bedingt durch die geringere Temperatur steigt die Anfangsviskosität bereits auf über 300 mPa*s, d. h. das System ist unter diesen Bedingungen zu viskos. Es sind somit sowohl 70 $^{\circ}\text{C}$ als auch 80 $^{\circ}\text{C}$ möglich um die gewünschte Injektionsviskosität zu erreichen.

4.2.4. Einfluss von Zähmodifiern auf das Eigenschaftsprofil von EP-Systemen mit Glasübergangstemperaturen zwischen 120°C – 150°C

Das zuvor untersuchte EP-System EMIM Ac-DICY (siehe Tabelle 17, S. 102) wurde mit Toughenern versetzt und der Einfluss auf die Materialeigenschaften untersucht.

Beeinflussung des Viskositätsverlaufes der ungehärteten EMIM Ac-DICY-Formulierung durch den Einsatz von Zähmodifiern

Als abschließende Untersuchungen wurden isotherme Viskositätsmessungen bei 80°C durchgeführt um den Einfluss der eingesetzten Zähmodifizier (10 wt% P) oder auch Toughener genannt, auf die Anfangsviskosität festzustellen. Die hierbei erhaltenen Viskositätsverlaufskurven sind in Abb. 105 dargestellt, und in Tabelle 18 sind die resultierenden Werte zusammengefasst.

Ohne den Zusatz von Toughenern wird die üblicherweise zulässige Viskosität von 250 mPa*s nach 30 min und der Gelpunkt nach 86 min erreicht. Wurden Silikonpartikel hinzugegeben, kam es zu einer minimalen Erhöhung der Anfangsviskosität von 93 auf 109 mPa*s, und die Gelzeit stieg auf 93 min. Somit verringert der Toughener die Reaktivität des Systems bei geringer Erhöhung der Anfangsviskosität. Bei Einsatz eines flüssigen Diblockcopolymers erfolgte eine stärkere Erhöhung der Anfangsviskosität auf 122 mPa*s und zudem wurde eine Verkürzung der Gelzeit auf 81 min festgestellt. Diese Ergebnisse zeigen, dass dieser Toughener die Härtung des Systems beschleunigt. Die Zugabe von Kern-Schale-Partikeln (CSR) führte zur stärksten Erhöhung der Anfangsviskosität, welche 186 mPa*s beträgt. Im Gegensatz zum Diblockcopolymer wurde kein Einfluss auf die Gelzeit festgestellt.

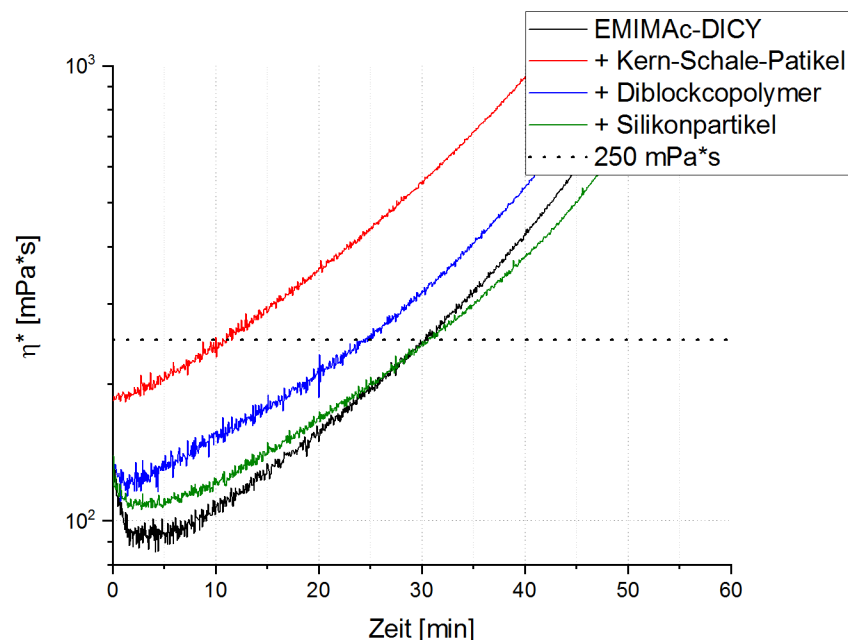


Abb. 105: Isotherme Viskositätsverläufe des Systems EMIM Ac-DICY bei 80°C unter Zugabe von verschiedenen Toughenern.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Anfangsviskositäten und Zeit bis zum Erreichen von 250 mPa*s bei 80°C für EMIM Ac-DICY unter Zusatz von jeweils 10% reiner Toughener.

System	Anfangsviskosität $ \eta^* _{80^\circ\text{C}} \pm 5$ [mPa*s]	Zeit bis 250 mPa*s ± 1 [min]	Gelzeit [min]
EMIM Ac-DICY	93	30	86
+ 10% Diblockcopolymer	122	25	81
+ 10% Silikonpartikel (0,1 – 3 μm)	109	31	93
+ 10% Kern-Schale-Partikel (CSR)	186	11	85

Diese Ergebnisse zeigen, dass keiner der untersuchten Toughener zu einer Erhöhung der Anfangsviskosität über den üblicherweise zulässigen Wert führt. Zudem ergaben die Versuche, dass die Silikonpartikel den Härungsprozess des Systems minimal verlangsamt, die Kern-Schale-Partikel die Gelzeit nicht verändert und der Einsatz des Diblockcopolymers diese etwas verkürzt.

Beeinflussung der Bruchzähigkeit von EP-Systemen durch Zähmodifizier

Diese Daten wurden soweit möglich mit Literaturdaten für das nur mit EMIM Ac (**130**) (ohne DICY (**36**)) gehärtete System verglichen. Bei beiden Systemen spielt aufgrund der Verwendung einer Imidazolverbindung die anionische Homopolymerisation von DGEBA (**5**) (siehe Abb. 10, S. 10) eine wichtige Rolle während der Härtung. Dieser Mechanismus wird durch den Härtungsmechanismus von DICY (**36**) ergänzt (Abb. 14, S. 13). Diese Systeme wurden abschließend mit IPDA (**12**) und mit DMC aminisch gehärteten und mit Toughenern versetzten Systemen verglichen, wobei ein großer Unterschied in der Effektivität der Toughener festgestellt wurde. In Tabelle 19 sind die Messergebnisse für das System EMIM Ac-DICY zusammengefasst.

Tabelle 19: Einfluss verschiedener Toughener, jeweils 10% reiner Toughener, auf das EP-System EMIM Ac-DICY aus Tabelle 17, S. 102.

System	Art des Tougheners	T_g (max. $\tan\delta$) [$^\circ\text{C}$]	K_{IC} [MPa $\text{m}^{1/2}$]	Veränderung K_{IC} [MPa $\text{m}^{1/2}$]
EMIM Ac-DICY	-	146	0,50 \pm 0,04	-
+ 10% Blockcopolymer	Diblockcopolymer	149	0,46 \pm 0,03	- 0,04
+ 10% Silikonpartikel	Silikonpartikel (0,1 – 3 μm)	152	0,60 \pm 0,05	+ 0,10
+ 10% CSR	Kern-Schale-Partikel (CSR)	161	0,69 \pm 0,05	+0,19

Die üblicherweise gewünschten Werte von T_g (max. $\tan\delta$) 120°C-150°C werden für alle Systeme erreicht. Die Zugabe des Diblockcopolymers führte zur Verringerung des KIC-Wertes, hingegen

fürten die beiden weiteren Toughener zu deren Erhöhung. Es wurden wiederum REM-Untersuchungen durchgeführt, um die Wirkung der einzelnen Toughener besser einstufen zu können.

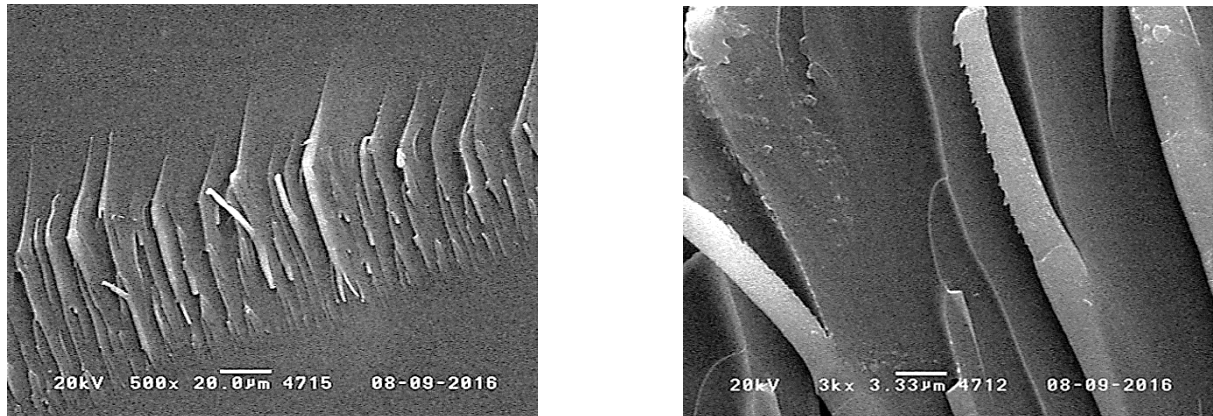


Abb. 106: REM-Aufnahmen der reinen EMIM Ac-DICY-Probe ohne den Zusatz von Toughenern.

In Abb. 106 sind die REM-Aufnahmen des reinen EMIM Ac-DICY-Systems dargestellt. In der Übersicht (links) sind zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen. Zum einen relativ glatte Bereiche und zum anderen grobe Risse. In der Nahaufnahme (rechts) wird deutlich, dass durch die entstandenen Risse die EP-Matrix grob auseinandergerissen wurde und das Material herausgeplatzt ist. Dieses ist spröde. Unerwarteterweise führte die Zugabe von 10% des flüssigen Diblockcopolymers zur Verringerung des K_{IC} -Wertes auf $0,46 \text{ MPa m}^{1/2}$. Der Grund hierfür liegt in einer Unverträglichkeit des Tougheners mit der EP-Matrix.

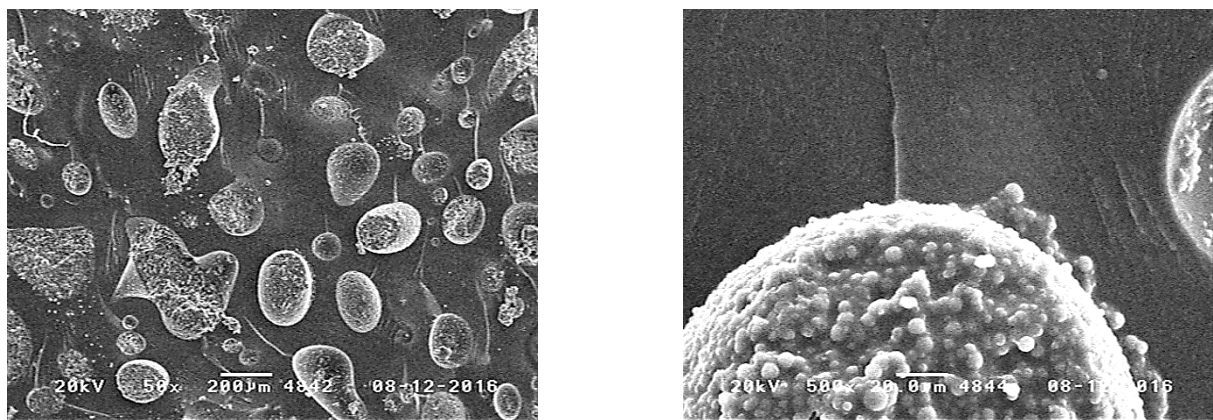


Abb. 107: REM-Aufnahmen einer EMIM Ac-DICY-Probe unter Zusatz von 10% des Diblockcopolymers.

Bereits bei geringer Vergrößerung ist in Abb. 107 (links) erkennbar, dass es zur Makrophasenseparation gekommen ist, d. h. beide Materialien sind nicht kompatibel. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass der Toughener große kugelförmige Strukturen bildet, deren Größe mehrere hundert μm erreicht, welche somit im Verhältnis zu den Rissen deutlich zu groß und unregelmäßig sind, um tatsächlich als Toughener wirken zu können.

In einem zweiten Versuch wurden dem EP-System EMIM Ac-DICY in DGEBA (5) suspendierte Silikonpartikel zugesetzt, sodass 10% Partikel im System enthalten waren. Dabei wurde ein positiver Einfluss auf den K_{IC} -Wert festgestellt, welcher um $0,1 \text{ MPa m}^{1/2}$ auf $0,6 \text{ MPa m}^{1/2}$ erhöht wurde. Vergleicht man die REM-Aufnahmen dieses Systems (Abb. 108) mit den vorherigen Aufnahmen, so wird folgender deutlicher Unterschied sichtbar: Im Gegensatz zum Einsatz des Diblockcopolymers

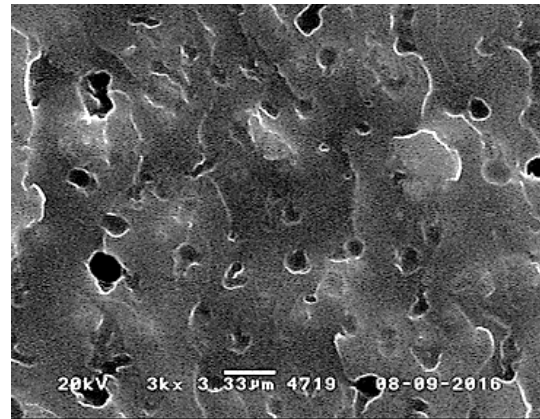
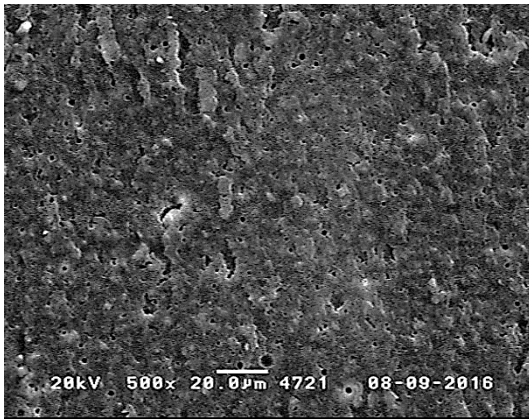


Abb. 108: REM-Aufnahmen einer EMIAc-DICY-Probe unter Zusatz von 10% Silikonpartikeln.

ist die EP-Matrix gleichmäßig mit feinen annähernd kugelförmigen Strukturen durchsetzt. In der Nahaufnahme ist zudem deutlich erkennbar, dass es zu einer starken Wechselwirkung zwischen diesen Strukturen mit den Rissen gekommen ist, wodurch der K_{IC} -Wert gesteigert wird.

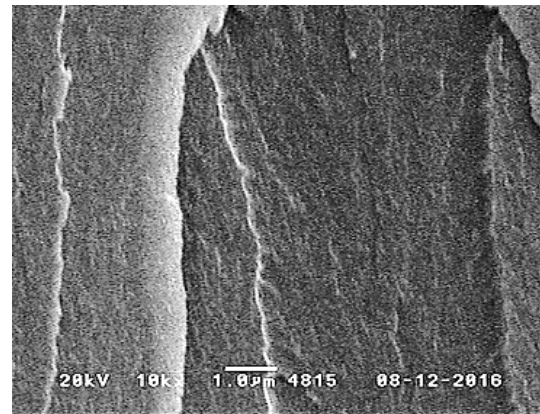
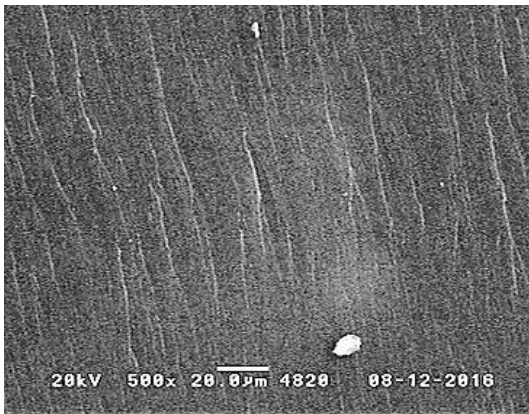


Abb. 109: REM-Aufnahmen einer EMIAc-DICY-Probe unter Zusatz von 10% Kern-Schale-Partikeln.

Abb. 109 zeigt REM-Aufnahmen des Systems EMIM Ac (**130**) unter Zusatz von 10% der Kern-Schale-Partikel. Der K_{IC} -Wert wird um $0,19 \text{ MPa m}^{1/2}$ auf $0,69 \text{ MPa m}^{1/2}$ und somit am stärksten erhöht. Diese starke Erhöhung bei gleichzeitigem Ausbleiben einer T_g -Erniedrigung stimmen mit Literaturbefunden für Kern-Schale-Partikeln überein.[19, 197] Es sind im Vergleich zu den zuvor gezeigten REM-Untersuchungen keine Strukturen im μm -Bereich zu erkennen, d. h. die Risse sind gleichmäßig und fein verteilt. Selbst bei starker Vergrößerung (20kx) sind noch feinere Risse erkennbar. Es sind aber keine Kern-Schale-Partikel erkennbar. Dies ist aufgrund der maximal möglichen Auflösung bei der Rasterelektronenmikroskopie nicht zugänglich, da ihr Durchmesser etwa 100 nm beträgt.

In Tabelle 20 sind die ermittelten K_{IC} -Werte sowie Vergleichswerte von weiteren Systemen, bei denen dieselben Toughener zum Einsatz kamen, zusammengefasst. Das von Utahoff[198] untersuchte System unterscheidet sich insoweit, dass als Härter nur EMIM Ac (**130**) ohne DICY (**36**) verwendet

Tabelle 20: Einfluss verschiedener Toughener auf EP-Systeme, welche aus DGEBA (5) und verschiedenen Härtern bestehen. Die Werte für das EP-System EMIM Ac-DICY sind aus Tabelle 17, S. 102, entnommen, die Werte für EMIM Ac von Utaloff[198] und für DMC von Krämer.[197]

	EMIM Ac-DICY, K_{IC} [MPa m ^{1/2}]	EMIM Ac, K_{IC} [MPa m ^{1/2}] Utaloff[94, 198]	IPDA*, K_{IC} [MPa m ^{1/2}]	DMC, K_{IC} [MPa m ^{1/2}] Krämer [197]
Härtungs- mechanismus	Anionische Homopoly- merisation + DICY- Härtung	Anionische Homopoly- merisation	Aminische Härtung	Aminische Härtung
Reinharz	0,50 ± 0,04	0,44 ± 0,06	0,66 ± 0,04	0,60 ± 0,02
+ 10% Diblockcopolymer	0,46 ± 0,03	-	1,04 ± 0,05	-
+ 10% Silikonpartikel (0,1 – 3 µm)	0,60 ± 0,05	0,53 ± 0,03	0,89 ± 0,04	0,86 ± 0,08
+ 10% Kern- Schale-Partikel	0,69 ± 0,05	-	1,04 ± 0,04	0,91 ± 0,04

* nur 7,5% Toughener; Härtung: 30min bei 80°C, 30 min bei 120°C und 1 h bei 160°C. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 1°C/min.

wurde (siehe mittlere Tabellenspalte) und somit ein ausschließlich durch anionische Homopolymerisation härtendes System vorliegt. Vergleicht man die Reinharze so wird deutlich, dass die Zugabe von DICY (36) zu diesem System den K_{IC} -Wert um 0,06 MPa m^{1/2} erhöht. Dieser Trend tritt ebenfalls bei Einsatz der Silikonpartikel auf. Dieser Toughener steigert den K_{IC} -Wert des von Utaloff[198] untersuchten DICY-freien Systems ebenfalls vergleichbar stark, aber der Wert liegt trotzdem um 0,07 MPa m^{1/2} niedriger, im Vergleich zum DICY-haltigen System.

Als letzte Vergleichssysteme sind die mit den cycloaliphatischen Aminen IPDA (12) und DMC gehärtete EP-System aufgeführt, wobei IPDA das am häufigsten in der Industrie eingesetzte cycloaliphatische Amin ist.[14] Sie liefern im Vergleich mit den beiden anderen Systemen durchgehend höhere K_{IC} -Werte. Die Reinharze haben mit 0,60 MPa m^{1/2} und 0,66 MPa m^{1/2} bereits wesentlich bessere Werte. Auch bei diesen Systemen führt die Zugabe der Kern-Schale-Partikel zur Erhöhung des K_{IC} -Wertes, er steigt bis auf 0,91 MPa m^{1/2} und 1,04 MPa m^{1/2} an. Ein solcher hohe Wert wird auch bei Zugabe des Diblockcopolymers für das System IPDA erreicht. Die Silikonpartikel führen dort erneut zu einer deutlichen Steigerung der Bruchzähigkeit. Im Vergleich hierzu hat dieser Toughener keine Erhöhung der Bruchzähigkeit für das System EXA 30 bewirkt, welches mit dem aromatischen Amin M-DEA gehärtet wurde (siehe Kapitel 4.1.4) und nicht mit einem der cycloaliphatischen Amine IPDA (12) oder DMC. Es wird erneut deutlich, dass die Effektivität eines Zähmodifiers entscheidend von der Art des Härters abhängt.

4.3. Zusammenfassung zu den Untersuchungen an EP-basierten Injektionsharzen

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit Epoxidharzsystemen (EP-Systemen) und der Verbesserung ihrer Eigenschaften mittels Zähmodifiern und phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern.

Ein besonderer Fokus lag auf der systematischen Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von EP-Systemen bestehend aus verschiedenen Epoxidharzen und Härtern. Als Untersuchungsobjekte dienten zwei Gruppen von EP-Systemen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen (T_g), welche jeweils für Injektionstechniken wie z. B. dem RTM-Verfahren (resin transfer moulding) besonders geeignet sind. Diese wurden durch den Einsatz von Modifiern beeinflusst, wobei luftfahrtspezifische Anforderungen erreicht, Wirkmechanismen aufgeklärt und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermittelt wurden. Beide basieren auf dem Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA), auf den Einsatz von besonders toxikologisch bedenklichen Komponenten wurde gezielt verzichtet.

Die Glasübergangstemperatur der ersten für Injektionstechniken geeigneten EP-Systeme liegt im Bereich von 190°C-200°C, bei einer Härtungstemperatur von max. 180°C. Ihre weiteren Materialparameter wurden mit luftfahrtspezifischen Anforderungen und dem Referenzsystem "RTM 6" verglichen. Zunächst wurde DGEBA mit verschiedenen aromatischen Aminen (Härterkomponente) sowie mit multifunktionellen Epoxidharzen kombiniert. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) der gehärteten Proben wurden mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA, T_g (max. $\tan\delta$)) ermittelt. Mittels DSC wurde zudem der Einfluss von unterschiedlichen Härtern auf die Reaktivität der ungehärteten EP-Systeme bestimmt. Viskositäten wurden über dynamische Messungen zwischen 30°C und 200°C und isotherme Messungen bei 90°C bestimmt. Zudem wurde der Einfluss auf die Bruchzähigkeit der gehärteten Proben untersucht (Messgröße kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{IC}). Es sind folgende neu entwickelte Systeme hervorzuheben: „EXA 30“ und „HP 20“, die jeweils aus DGEBA und einem der beiden multifunktionellen Epoxidharze EXA-7250 und HP-4710 (Salicylaldehyd- bzw. Naphthalin-basiert) bestehen. Als Härter kam das aromatische Diamin 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) (M-DEA) zum Einsatz. Beide Systeme weisen eine T_g von etwa 190°C (T_g (DSC) und T_g (DMA, max. $\tan\delta$)) sowie eine Bruchzähigkeit wie das Referenzsystem RTM 6 auf (K_{IC} ca. 0,60 MPa m^{1/2}). Mit EXA 30, dessen (T_g (DSC)) mit 194°C die von HP 20 um 5°C übertrifft, wurden Untersuchungen zum Härtungsprozess mittels modellfreier Kinetik durchgeführt, wobei DSC-Messungen als Grundlage dienten und die Kissinger-Gleichung angewendet wurde. Diese Untersuchungen ergaben, dass die Reaktionsenthalpie von RTM 6 mit 438 J/g um 38 % höher und die Aktivierungsenergie mit 60 kJ/mol um 5 % höher als die von EXA 30 ist. Das Referenzsystem ist aufgrund der höheren Aktivierungsenergie etwas reaktionsträger als EXA 30, worauf bereits dynamische Viskositätsmessungen schließen ließen. Die Messkurven wurden zudem mit dem phänomenologischen Modell nach Kamal und Sourour (autokatalytisches Modell) beschrieben und die entsprechenden kinetischen Parameter ermittelt. Untersuchungen zur Wasseraufnahme des gehärteten Systems EXA 30 zeigten, dass diese analog zu literaturbekannten EP-Systemen und der Referenz zu Beginn nach dem zweiten Fick'schen Gesetz abläuft und dass der Diffusionskoeffizient D für das Referenzsystem und EXA 30 im Rahmen des Messfehlers gleich ist.

Das mechanische Verhalten von selektierten Systemen konnten gezielt verbessert werden. Es gelang mittels Zusatzes von Zähmodifiern die Bruchzähigkeit der EP-Systeme zu steigern, wobei sich der Hochleistungsthermoplast Polyetherimid (PEI) als am wirkungsvollsten erwies (Steigerung bis auf $K_{IC} = 0,90$ MPa m^{1/2}). Die Wirkung dieses Zähmodifiers wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht und wurde auf die Bildung einer zweiten Phase im ausgehärteten Harz zurückgeführt, wobei mehrere literaturbekannte Wirkungsweisen von Toughenern nachgewiesen wurden, dies erklärt die besonders hohe Effizienz des Zähmodifiers PEI.

Ebenfalls wurde der Einfluss von phosphorhaltigen Nachvernetzungsmodifiern, d. h. von Phosphiten und eines im Rahmen der Arbeit synthetisierten Phosphonats, auf die T_g und die Bruchzähigkeit des EP-Systems EXA 30 erforscht. Zudem wurde der Einfluss auf das rheologische Verhalten der ungehärteten EP-Systeme untersucht. Es wurde gezeigt, dass Phosphite wie Diethylphosphit (DEP) und 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-on (DDPO) die T_g von EP-Systemen, die mit unterschiedlichen aromatischen Aminen gehärtet wurden, erhöhen. Dies war zuvor nur bei einzelnen mit aromatischen Aminen gehärteten Systemen beobachtet worden und insbesondere für mit aliphatischen Aminen gehärtete EP-Systeme untersucht worden. Diese Erhöhung nach einem erforderlichen Temperungsschritt bei 200°C bzw. 215°C beträgt für das System EXA 30 bis zu 20°C (T_g (DMA, max. $\tan\delta$)) bei Zugabe von DDPO (1 wt% P), allerdings bei deutlicher Verringerung der Bruchzähigkeit. Diese T_g -Erhöhung wird durch eine erhöhte Vernetzungsdichte verursacht, die auf einer Umesterung der Phosphite mit OH-Gruppen der Epoxidharzmatrix beruht, was auch mit NMR-Untersuchungen bestätigt wurde. Zwei Nachvernetzungsmodifizier erwiesen sich für den Injektionsprozess als gut geeignet, da sie das rheologische Verhalten am geringsten beeinflussen: Zum einen das im Rahmen der Arbeit synthetisierte makromolekulare Phosphonat Poly[DMPAc-2-THIC], welches auch im FSM-Teil der Arbeit beschrieben wird und die Viskosität bei erhöhten Temperaturen wenig beeinflusst. Beim Einsatz dieses Phosphonates (1,0 wt% P) wurde die T_g von 193°C auf 201°C gesteigert (T_g (DMA, max. $\tan\delta$)), aber der K_{IC} -Wert auf 0,52 MPa m^{1/2} erniedrigt. Zum anderen kam es beim Einsatz von DEP (0,5 wt% P) zur Steigerung der T_g auf 207°C (T_g (DMA, max. $\tan\delta$)), bei nur moderater Abnahme des K_{IC} -Wertes auf 0,56 MPa m^{1/2}.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) der zweiten für Injektionstechniken geeigneten EP-Systeme liegt im Bereich von 130°C-150°C (T_g (DSC)), bei einer Härtungstemperatur von max. 130°C. Es wurden erneut aminisch gehärtete Systeme untersucht. Mit Hilfe der temperatur-latenten Blockierung der Nukleophilie von reaktiven cycloaliphatischen Aminen, wurde ein größeres Verarbeitungsfenster erreicht (60 min bei Temperaturen um die 80°C). Hierzu wurden die beiden Amine Isophorondiamin (IPDA) und 1,2-Diaminocyclohexan (1,2-DC) mit Zinkneodecanoat (ZnNeo₂) komplexiert. Wie erwartet wurde mittels DSC-Messungen der ausgehärteten EP-Systeme, bestehend aus dem Komplex als Härter und DGEBA als EP-Harz, eine erniedrigte Reaktivität festgestellt.

Als weiterer Lösungsansatz wurde das reaktionsträgere aromatische Amin M-DEA erfolgreich mit Hilfe von Triethylamin (TEA) und Salicylsäure (SAS) in seiner Reaktivität beschleunigt, wobei mit SAS die angestrebte T_g erreicht wurde. Neben dem Härtungsmechanismus der Polyaddition (Aminhärter) wurde auch die anionische Homopolymerisation von EP-Harzen untersucht. Es wurde ein System, das aus dem Imidazoliumsalz 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIM Ac) als Initiator der EP-Homopolymerisation und Dicyandiamid (DICY) als Cohärter besteht, untersucht (EMIM Ac-DICY), da dieses ein gewünschtes Härtungsverhalten aufweist. Unter Zusatz eines auf Kern-Schale-Partikel basierenden Zähmodifiers wurde die geringe Bruchzähigkeit des EP-Systems erheblich gesteigert (K_{IC} -Werte von 0,50 auf 0,69 MPa m^{1/2} erhöht). Der Wirkmechanismus dieses Zähmodifiers wurde wie bei den vorherigen Systemen auf die Entstehung einer zweiten Phase im ausgehärteten Harz zurückgeführt.

4.4. Flammschutz von EP-Systemen

Neben der Einstellung von unterschiedlichen Verarbeitungs- und Materialparametern spielt der Flammschutz der Reinharze und der darauf basierenden Komposite für viele Anwendungen eine wichtige Rolle. Zum einen müssen die Parameter wie die T_g , das Viskositätsverhalten, der Aushärtungsverlauf sowie die mechanischen Eigenschaften, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben worden ist, den Anforderungen angepasst werden. Zum anderen sind je nach Einsatzgebiet verschiedene Flammschutzprüfungen zu bestehen, da die meisten EP-Systeme aufgrund ihrer chemischen Natur leicht entflammbar bzw. brennbar sind. Für elektrische und elektronische Anwendungen ist beispielsweise der in Abschnitt 3.7, ab S. 44 erläuterte UL-94-V-Test eine wichtige Untersuchungsmethode zur Entflammbarkeit. Hierbei wird mit einer definierten Flamme die Flammwidrigkeit eines Materials unter genormten Bedingungen untersucht. Eine weitere dort erläuterte Methode stellt die Cone-Kalorimetrie dar, welche einen tieferen Einblick in die Energiefreisetzung und Rauchgasdichte ermöglicht und je nach Versuchsausführung eine Aussage über den Wirkungsmechanismus der FSM erlaubt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen, welche mittels UL-94-V sowie Cone-Kalorimetrie mit EP-Systemen durchgeführt wurden, vorgestellt.

4.4.1. Verwendete Flammschutzmittel

Im Rahmen der Untersuchungen wurden in verschiedenen EP-Systemen neue und chemisch modifizierte FSM getestet, wobei diese allein sowie als Bestandteil synergistischer Mischungen eingesetzt wurden. In Tabelle 21 sind die bereits bekannten und die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten FSM aufgelistet, deren Strukturen und Eigenschaften in der Einleitung ausführlich erläutert wurden. Bei HFC-X (87) und PEPA (82) handelt es sich um reaktive Verbindungen,

Tabelle 21: Bei den Versuchen eingesetzte bereits bekannte Flammschutzmittel; Ergebnisse der TGA-Messungen; Temperatur bei 2 wt% Gewichtsverlust ($T_{d,2\%}$).

Name	Beschreibung auf S.	Zusammensetzung	P-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]	Schmelzpunkt (Peaktemperatur Mitte, DSC) [°C]	$T_{d,2\%}$, TG A [°C]	Rückstand, TGA (900°C) [%]	Löslichkeit in CDCl ₃ / DMSO	Im Epoxid-harz
HFC-X (87)	S. 30	Salicylaldehyd-DOPO-Oligomer, reaktiv	10,4	0	105	318	12,7	✓	✓
PEPA (82)	S. 28	Phosphatester basierend auf Pentaeritritol, reaktiv	17,2	-	*	249	42,3 (700), 26,7	✓	~
SPB-100 (98)	S. 34	Phenoxy-phosphazen Oligomer	13,4	6,1	114	313	1,5	✓	✓
FP-110 (98)	S. 34	Phenoxy-phosphazen Oligomer	13,4	6,1	118	294	1,0	✓	✓
MPP (101)	S. 34	Melaminpolyphosphat	15	42-44	*	356	27,5 (800°C)	*	-
Böhmit	S. 23	AlO(OH)	-	-	*	420	83,2 (800)	-	-

* nicht angegeben oder gemessen

die phenolische OH-Gruppen (HFC-X (**87**)) bzw. eine aliphatische OH-Gruppe (PEPA (**82**)) aufweisen. Alle weiteren Verbindungen sind nicht reaktive Additive. Von den verwendeten Verbindungen ist Böhmit als anorganischer Feststoff thermisch am stabilsten, gefolgt von MPP (**101**). Böhmit und MPP (**101**) werden im Rahmen dieser Arbeit als Synergisten zu weiteren phosphorhaltigen FSM untersucht, was ausführlich ab Abschnitt 4.4.5, ab S. 145, erläutert wird.

HFC-X (**87**) weist unter den anfangs getesteten FSM die dritthöchste thermische Stabilität auf. Zur näheren Charakterisierung von HFC-X wurde es mittels GPC (Lösemittel Hexafluorisopropanol HFIP) untersucht, siehe Abb. 110. Die erhaltene Molmasseverteilungskurve zeigt, dass ein Anteil der molekularen Ausgangsverbindung Sa-DOPO (**131**) sowie Oligomere dieser Substanz enthalten sind.

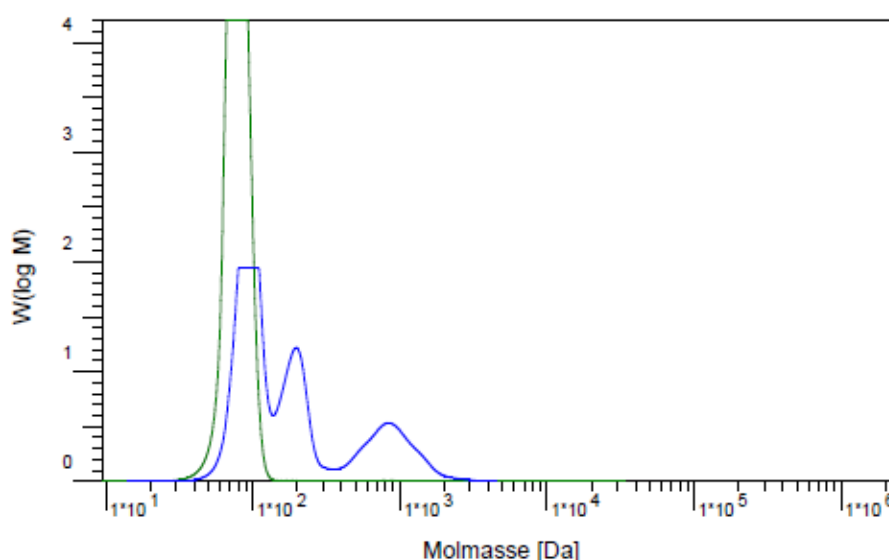


Abb. 110: GPC-Untersuchung zu HFC-X (**87**) (blau) und seinem Monomer Sa-DOPO (**131**) (grün) in HFIP gegen Polymethylmethacrylatstandard.

HFC-X (**87**) als reaktive Verbindung wurde chemisch modifiziert, was in Abschnitt 4.4.2.1., ab S. 112 erläutert wird.

Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Phenoxy-Phosphazene (SPB-100 und FP-110 (**98**)) wurden NMR-Experimente durchgeführt: Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind mehrere diskrete Signale zu erkennen; dies ist in Abb. 113 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst, sie unterscheiden sich bei beiden Phenoxy-Phosphazenen nur geringfügig. Dem größten Anteil der Phosphazene, etwa 72%, entspricht ein Phosphorsignal bei 8,814 ppm. Drei weitere Signale sind weiter im Hochfeld zu finden, mit jeweils abnehmender Signalintensität. Ein fünftes breites Signal ist bei etwa -18 ppm vorhanden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist somit auf eine Mischung von verschiedenen oligomeren Anteilen hin. Um dies zu bestätigen wurden GPC-Untersuchungen in THF durchgeführt. Auch die Ergebnisse der GPC-Messungen beider Verbindungen unterscheiden sich nur minimal, weshalb nur die GPC-Kurve von SPB-100 (**98**) in Abb. 113 aufgeführt ist. In der Molmassenverteilungskurve sind drei diskrete Peaks erkennbar, die hinsichtlich ihrer Größe mit den drei Hauptsignalen des ^{31}P -NMR-Spektrums vergleichbar sind. Bei höheren Molekulargewichten wird ein breites Signal sichtbar, wie auch im ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Signal vorhanden ist.

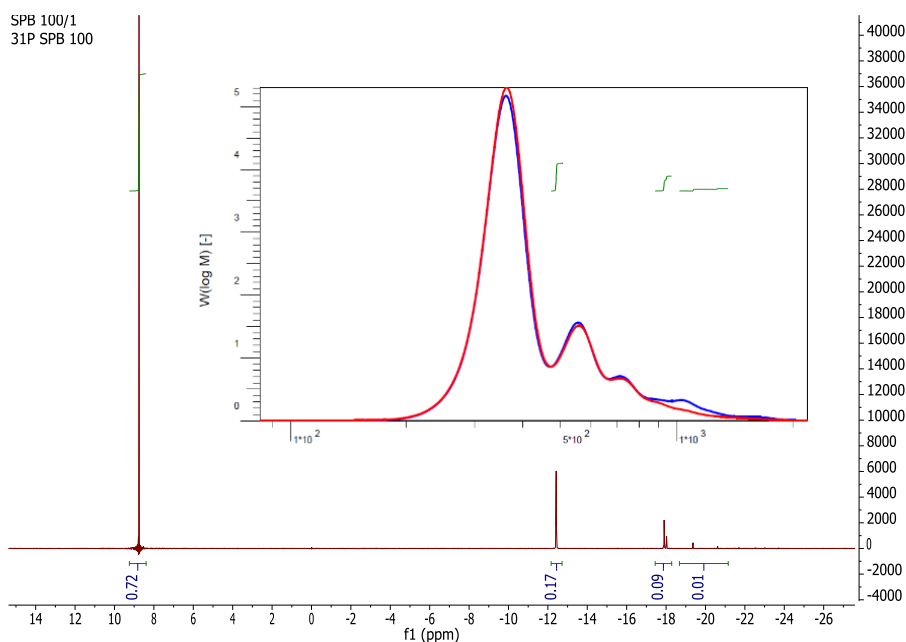


Abb. 111: Ergebnisse der quantitativen ^{31}P -NMR-Spektroskopie und der GPC-Untersuchungen zu SPB-100 (**98**) in THF. Rot = RI-Signal, blau = UV-Signal.

Somit zeigten diese Untersuchungen, dass SPB-100 und FP-110 (**98**) hauptsächlich aus dem molekularem Cyclophosphazen bestehen, wobei auch oligomere Anteile vorhanden sind.

Tabelle 22: Ergebnisse der quantitativen ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Name	8,814 ppm	-12,366 ppm	-17,85 ppm	< -18 ppm
SPB-100 (98)	72,72%	17,46%	8,9%	0,92%
FP-110 (98)	71,89%	19,64%	8,16%	0,31%

4.4.2. Synthetisierte phosphorhaltige Flammenschutzmittel

4.4.2.1. Chemische Modifizierung von reaktiven Flammenschutzmitteln

Die Ergebnisse zu allen chemisch modifizierten FSM sind in Tabelle 23, S. 117, zusammengefasst. HFC-X (**87**) wurde mit DOPO (**62**) mittels Atherton-Todd-Reaktion zu HFC-X-DOPO (**132**) und mit DPP-Chlorid (**133**) zu HFC-X-DPP (**134**) phosphoryliert. Die chemischen Strukturen der jeweiligen Produkte sind in Abb. 112 dargestellt. Es wurden jeweils nur 80% der aromatischen OH-Gruppen phosphoryliert, damit die erhaltenen Produkte noch reaktiv an die EP-Matrix angebunden werden können. Die Synthesevorschriften für diese Substanzen sind in Abschnitt 5.2.2 ab S. 161 zu finden.

Die Reaktionen wurden mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt und ausgewertet. In Abb. 113 sind das quantitative ^{31}P -NMR-Spektrogramm von reinem HFC-X (**87**) sowie der beiden Reaktionsprodukte HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**) dargestellt. Bei reinem HFC-X (**87**) ist zwischen 32-39 ppm eine Gruppe von Signalen zu erkennen, die der Kohlenstoff-gebundenem DOPO-Einheit zuzuordnen sind. Eine zweite Signalgruppe mit etwa 57% des Integrals des vorherigen Signals (Signalverhältnis 1:0,57) liegt bei 5 ppm und ist der Sauerstoff-gebundenem DOPO-Einheit

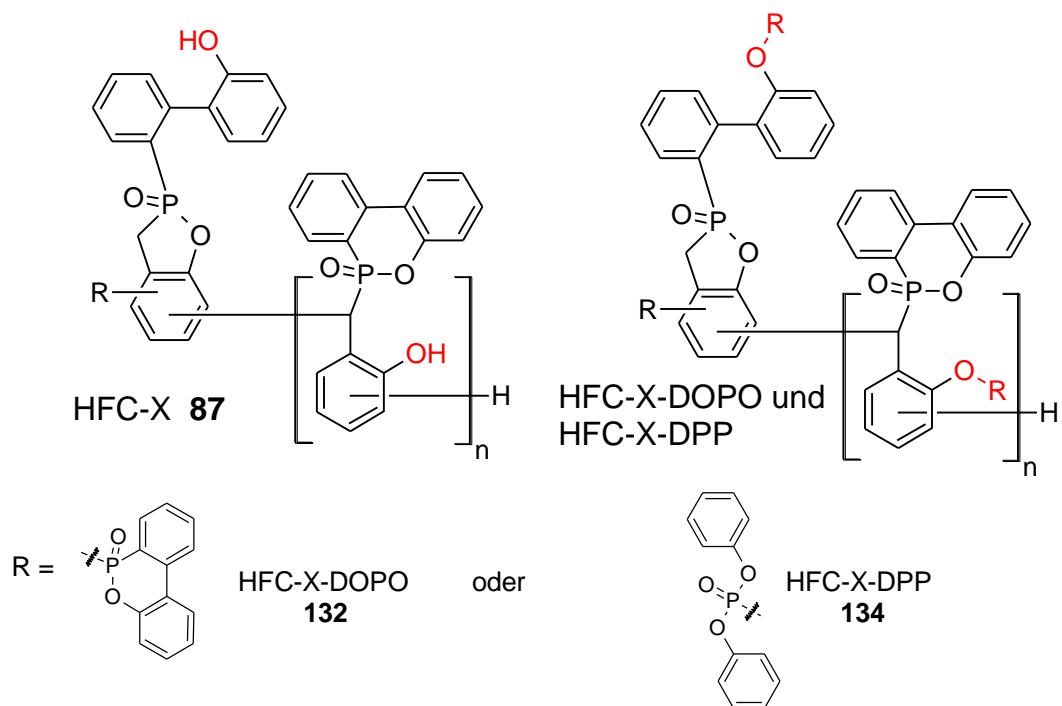


Abb. 112 Molekülstrukturen von HFC-X (**87**) und der beiden daraus synthetisierten Produkte HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**).

zuzuordnen. Das Signal bei 15 ppm gehört zu minimalen Verunreinigungen von nicht umgesetzten

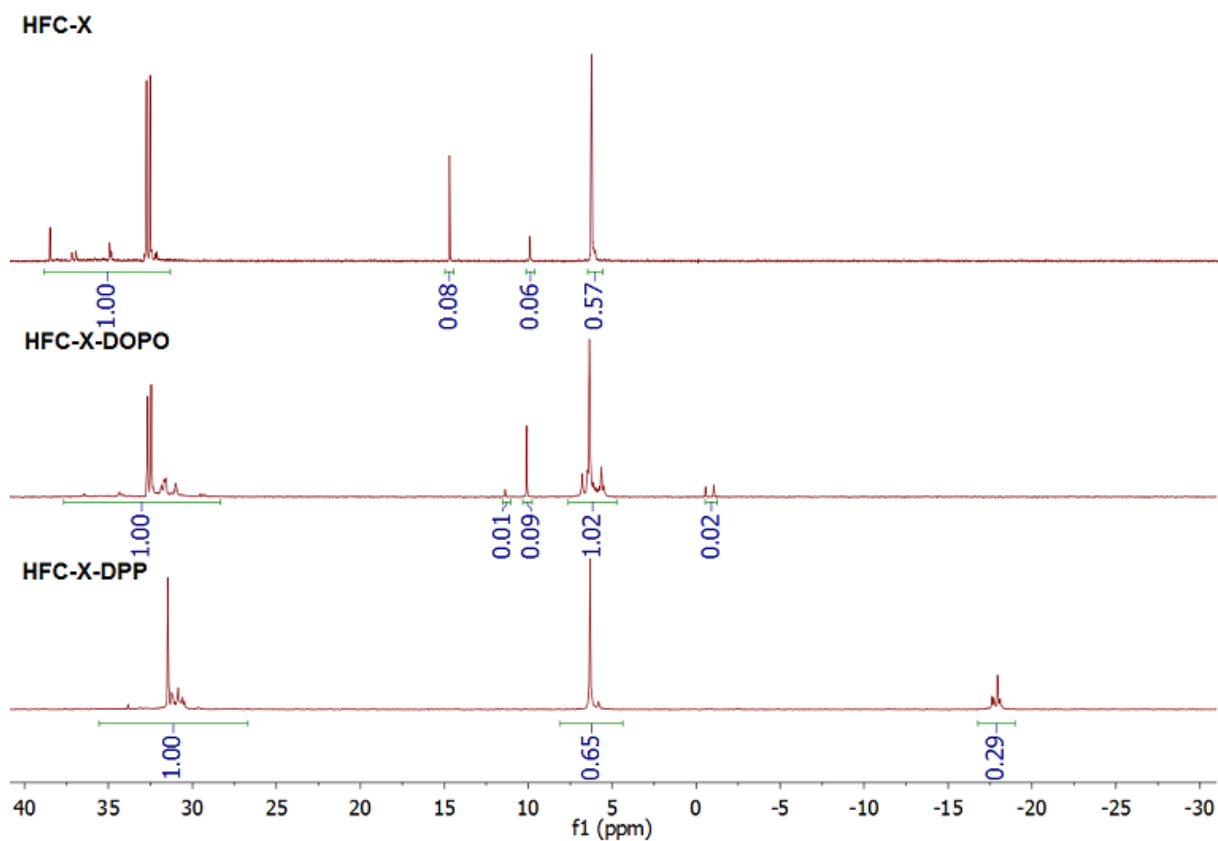


Abb. 113: Quantitative ³¹P-NMR-Spektren von Epicolon HFC-X (**87**), HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**).

DOPO (**62**). Nach der Phosphorylierung des HFC-Xs mit DOPO (**62**) mittels Atherton-Todd-Reaktion treten deutliche Veränderungen auf. Die Signale werden komplexer, siehe Abb. 113, was sich durch die Addition weiterer DOPO-Einheiten an die aromatischen OH-Gruppen erklärt. Somit sind in der Struktur des HFC-X-DOPO (**132**) weitere stereogene Phosphorzentren enthalten. Die Verhältnisse der beiden großen Signalgruppen verändern sich von 1:0,57 zu 1:1,02. Die phenolischen Protonen wurden größtenteils durch das DOPO substituiert. Durch die verbliebenen OH-Gruppen (20%) behält die Verbindung ihre Reaktivität gegenüber dem Epoxidharz bei. Es sind geringe Spuren von DOPO-O-DOPO (Anhydrid) vorhanden (P-Signale bei etwa -2 ppm). Dieses Anhydrid entsteht beim wässrigen Aufarbeiten, falls noch geringe Mengen des bei der Atherton-Todd-Reaktion intermediär gebildeten DOPO-ClS enthalten sind.

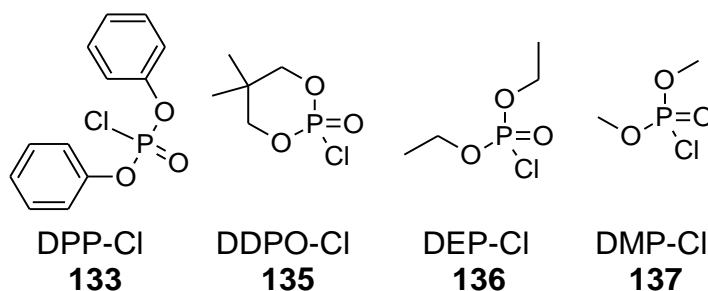


Abb. 114: Phosphorylchloride, welche auch als Zwischenprodukt bei der Atherton-Todd-Reaktion gebildet werden, wenn die in Abb. 31 (S. 28) aufgeführten Phosphite eingesetzt werden.

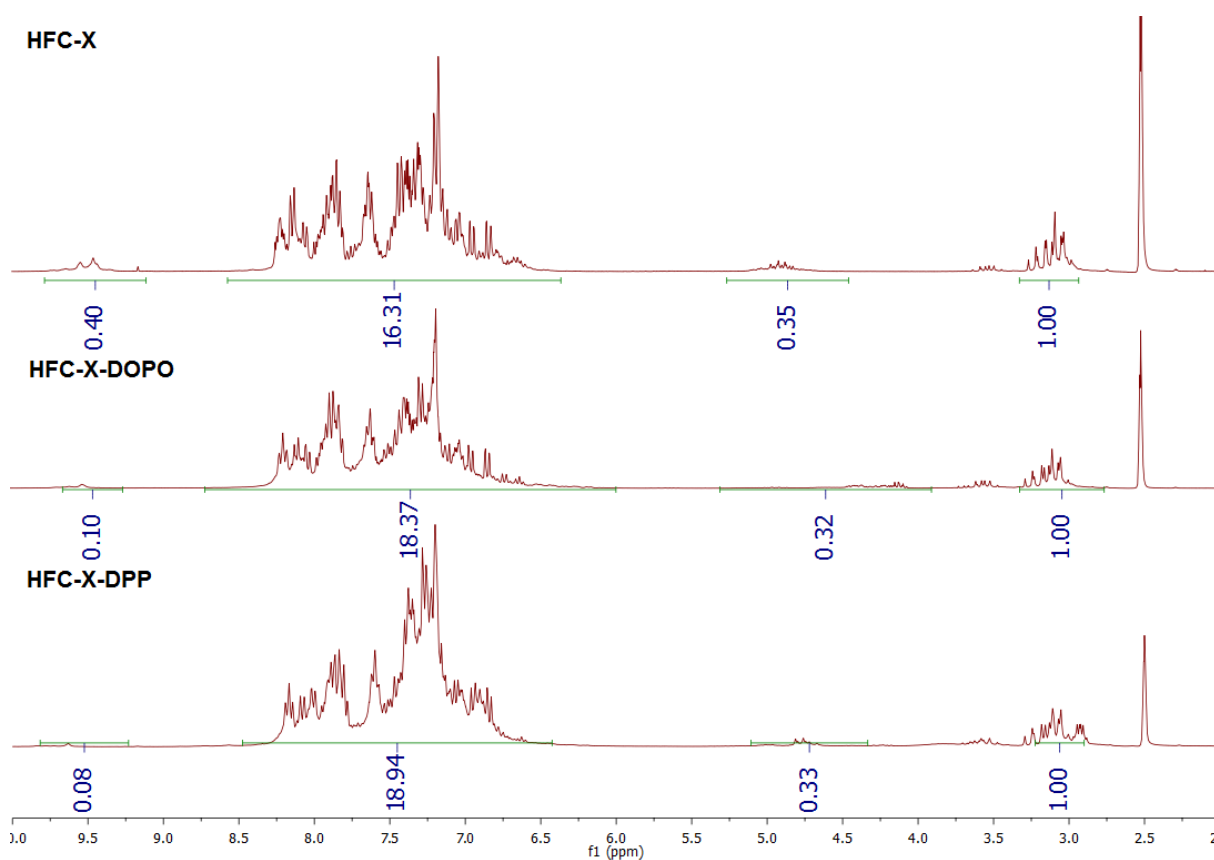


Abb. 115: ¹H-NMR-Spektren von Epicolon HFC-X (**87**), HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**).

Anschließend wurde überprüft, ob die phenolischen OH-Gruppen des HFC-X (**87**) direkt mit den in Abb. 114 aufgeführten Phosphorylchloriden umgesetzt werden können. Diese Verbindungen stellen die Intermediate der Atherton-Todd-Reaktion dar. Der direkte Einsatz hat den Vorteil, dass kein CCl_4 benötigt wird.

In Abb. 113 unten ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes, das aus der Phosphorylierung von HFC-X (**87**) mittels DPP-Cl (**133**) erhalten wurde, gezeigt. Die Komplexität der Signale ist im Vergleich zu HFC-X-DOPO (**132**) deutlich geringer, da durch die DPP-Einheit kein weiteres stereogenes Phosphorzentrum in das Molekül eingebracht wird. Das neue Signal bei -18 ppm ist dem nun im Molekül enthaltenen DPP-Anteil zuzuordnen.

In Abb. 115 sind die dazugehörigen ^1H -NMR-Spektren dargestellt. Alle Spektren der drei Produkte weisen bei 2,5 ppm Lösemittelsignale auf. Die Signale zwischen 2,75 und 3,25 ppm gehören zu dem in Benzylstellung befindlichem Proton. Im Bereich zwischen 4 – 5 ppm ist das Signal der benzylicischen OH-Gruppe zu finden (verbliebenes Monomer Sa-DOPO (**131**)), wohingegen die Signale der phenolischen OH-Gruppe zwischen 9 – 9,75 ppm zu finden sind. Zwischen 6,5 – 8,5 sind die Signale der verschiedenen aromatischen Protonen des HFC-X und der beiden Produkte zu finden. Wie zu erwarten ist, verringerte sich die Intensität der phenolischen OH-Gruppe, bedingt durch die Phosphorylierung, auf etwa 20% des Ausgangswertes. Somit sind, wie gewünscht, 80% phosphoryliert worden. Außerdem nimmt das Integral der aromatischen Protonen zu, wobei dies bei HFC-X-DPP (**134**) wegen einer höheren Anzahl von Protonen an der DPP-Einheit im Vergleich zu DOPO (**62**) etwas größer ausfällt. Das Integral für die in Benzylstellung befindlichen OH-Gruppen nimmt hingegen kaum ab. Käme es zu einer nachträglichen Kondensation der verbliebenen molekulare Bestandteile des HFC-X (**87**) (Sa-DOPO (**131**)), so würde dieser Wert sinken.

In Abb. 116 sind die Thermogramme von HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**) im Vergleich zu HFC-X gezeigt und in Abb. 117 die dazugehörigen ersten Ableitungen aufgeführt. Alle Produkte wurden 2h bei 250°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Thermogramme zeigen, dass HFC-X (**87**) und HFC-X-DPP (**134**) ähnliche thermische Stabilitäten aufweisen. In der ersten Ableitung, Abb. 117, sind zwei nahe gelegene Maxima bei etwa 350°C und 450°C erkennbar. Im Vergleich hierzu weist das HFC-X-DOPO (**132**) eine um $\sim 25^\circ\text{C}$ höhere thermische Stabilität auf, wobei das erste Maximum in der ersten Ableitung nicht sichtbar ist. Das Auftreten zweier Maxima in der ersten

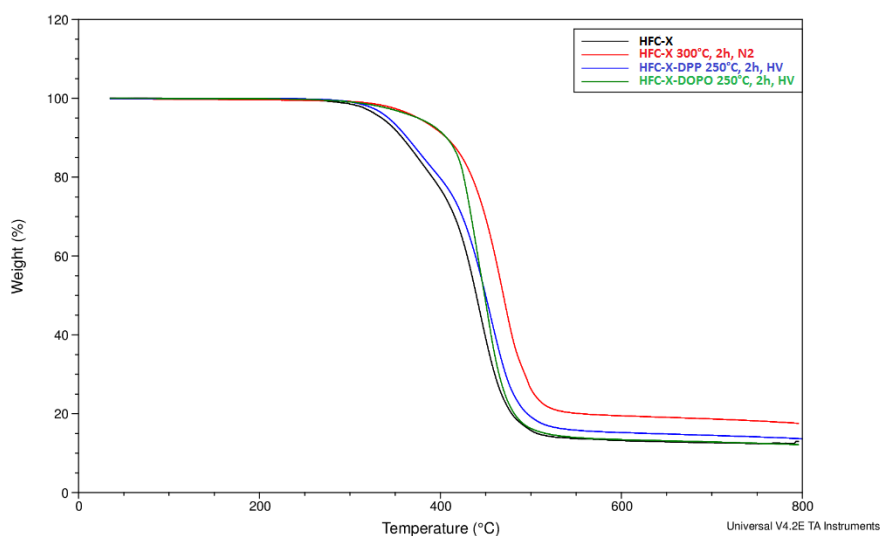


Abb. 116: TGA-Kurven von HFC-X (**87**) (schwarz, rot, blau) und HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**) unter N_2 .

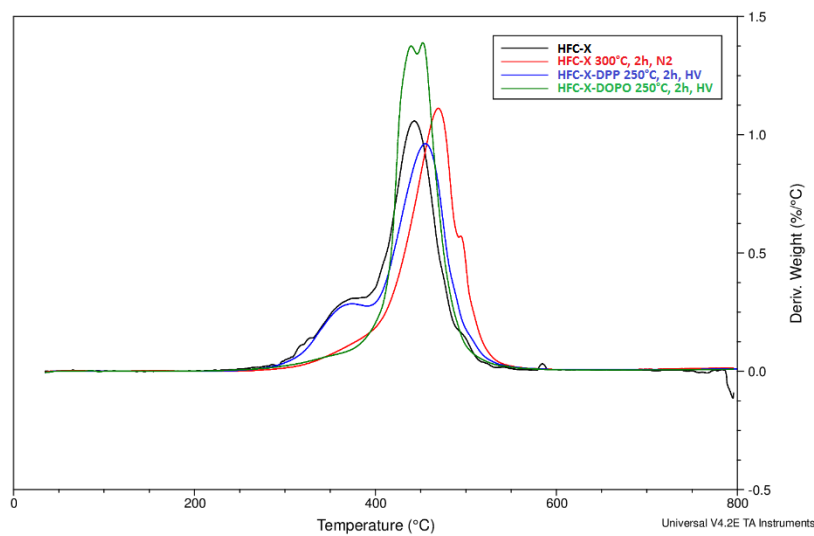


Abb. 117: Erste Ableitung der TGA-Kurven von HFC-X (**87**), HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**) unter N₂.

Ableitung resultiert daraus, dass HFC-X (**87**), wie dies in einem Patent beschrieben ist,^[187] einen molekularen Anteil enthält (Sa-DOPO (**131**)). Dies wurde mittels GPC (siehe Abb. 110) bestätigt. Zur weiteren Untersuchung dieser Befunde wurden verschiedene molekulare Verbindungen synthetisiert, was im folgenden Kapitel 4.4.2.s, ab S. 117 erläutert wird. Neben dem monomeren Baustein des HFC-X (**87**) wurden weitere Derivate erzeugt, die neben DOPO (**62**) unter anderem DPP (**78**) enthalten. Hierdurch wurde gezeigt, dass die Phosphorylierung der phenolischen OH-Gruppen die thermische Stabilität im Vergleich zum Ausgangsstoff HFC-X erhöht. Dabei haben sich die DOPO-substituierten Verbindungen als besonders thermisch stabil erwiesen. Somit ist die erhöhte thermische Stabilität von HFC-X-DOPO (**132**) auf der Phosphorylierung der phenolischen OH-Gruppen zurückzuführen. Die phenolischen OH-Gruppen des im HFC-X enthaltenden molekularen Sa-DOPO (**131**) wurden ebenfalls phosphoryliert, es wird ebenfalls thermisch stabiler. Ein nachträglich eingetretenes vollständiges Kondensieren der molekularen Bestandteile des HFC-X (**87**), wie Schmiedl dies beschrieben hat,^[283] kann hingegen ausgeschlossen werden, was mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Schmiedl führte die Kondensation im sauren Milieu bei hohen Temperaturen durch, was hier jedoch nicht der Fall war.

Bei dem hier hergestellten HFC-X-DOPO (**132**) liegt hingegen noch ein zweites Maximum vor, was zur DOPO-substituierten molekularen und damit leichter flüchtigen Verbindung Sa-DOPO (**131**) gehört. Ein nachträgliches Kondensieren durch den Trocknungsprozess bei 250°C kann ebenfalls ausgeschlossen werden. So ist bei reinem HFC-X (**87**), welches 6h bei 250°C im HV behandelt wurde, keine Veränderung festzustellen. Wurde hingegen eine Probe bei 300°C unter N₂ isotherm für 2 h in der TGA gehalten, so wurde ein weiterer Masseverlust beobachtet. Der Massenverlust entsprach der Masse des molekularen Anteils. Wurde diese Probe abgekühlt und erneut mittels TGA untersucht, wurde eine Erhöhung der thermischen Stabilität festgestellt, ähnlich der von HFC-X-DOPO (**132**). Dies bedeutet, dass der molekulare Anteil verdampft war. Das Verschieben des Peakmaximums der ersten Ableitung und der höhere verbliebene Rückstand zeigen, dass die Entfernung des molekularen Anteils die thermische Stabilität erhöhte.

Tabelle 23: Ergebnisse der TGA-Messungen von HFC-X (**87**), HFC-X-DOPO (**132**) und HFC-X-DPP (**134**) nach unterschiedlicher thermischer Behandlung; Temperatur bei 2 wt% Gewichtsverlust ($T_{d,2\%}$).

Name	Synthese und Aufarbeitung	P-Gehalt [%]	Schmelzpunkt (Peaktemperatur Mitte, DSC) [°C]	$T_{d,2\%}$, TGA [°C]	Rückstand (900°C) [%]
HFC-X (87)	Wie geliefert und ebenfalls 200°C HV, bis zu 6h	10,4	105	318	12,7
HFC-X-DOPO (132)	Atherton-Todd, 250°C HV, 2h	11	89	332	12,2 (800°C)
HFC-X-DPP (134)	DPP-Cl (133) in Lösung, 250°C HV, 2h	11	-	308	11,46

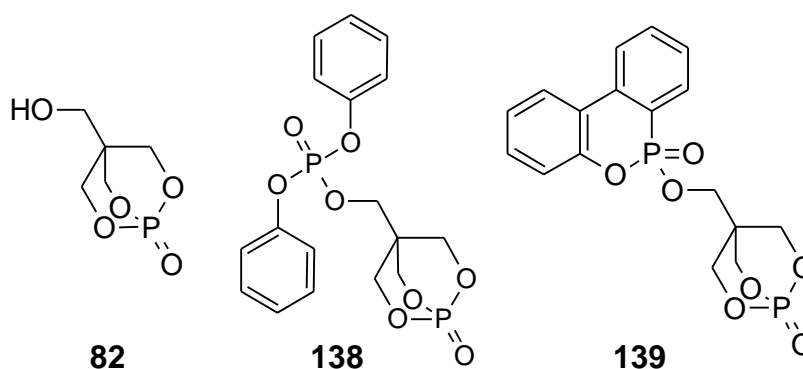


Abb. 118: Von links nach rechts: Molekülstrukturen von PEPA (**82**) und die der jeweiligen Derivate DPP-O-PEPA (**138**) und DOPO-O-PEPA (**139**).

Des Weiteren wurde die Wirkung der PEPA-Derivate DPP-O-PEPA (**138**) und DOPO-O-PEPA (**139**), deren Molekülstrukturen in Abb. 118 aufgeführt sind, vergleichend in EP-Harzen untersucht.

4.4.2.2. Phosphorhaltige Flammenschutzmittel auf Basis von Salicylaldehyd

Analog zu HFC-X (**87**) wurden weitere P-haltige Verbindungen, welche auf Salicylaldehyd (**140**) basieren, synthetisiert und charakterisiert, und mit diesen Kondensationsversuche durchgeführt.

In Abb. 119 sind die Strukturen dieser Substanzen gezeigt. Sa steht für das phosphoryliert Edukt Salicylaldehyd (**140**), O-X für die phosphorylierte Phenolgruppe, und Y steht für die an die Aldehydgruppe addierte Phosphoreinheit. Ist beispielsweise DEP (**80**) an die OH-Gruppe und DOPO (**62**) an die Aldehydgruppe addiert worden, so resultiert der Name Sa-O-DEP-DOPO (**141**).

Zunächst wurde versucht, die auf Salicylaldehyd (**140**) basierenden molekularen Verbindungen aus Abb. 119 über eine doppelte Phosphorylierung mittels Pudovik-Reaktion, gefolgt von einer Atherton-Todd-Reaktion, herzustellen (siehe Abb. 120).

Analog zur literaturbekannten Phosphorylierung von 4-Hydroxybenzaldehyd mit DOPO,^[188] verlief die Pudovik-Reaktionen von Salicylaldehyd mit DOPO (**62**) und DPPO (**76**) vollständig. Hingegen gelangen keine Phosphorylierung mit den Phosphiten DMP (**79**), DEP (**80**) und DDPO (**81**) mit stöchiometrischen Mengen Edukt. Lediglich bei einem deutlichen Überschuss (4-fache

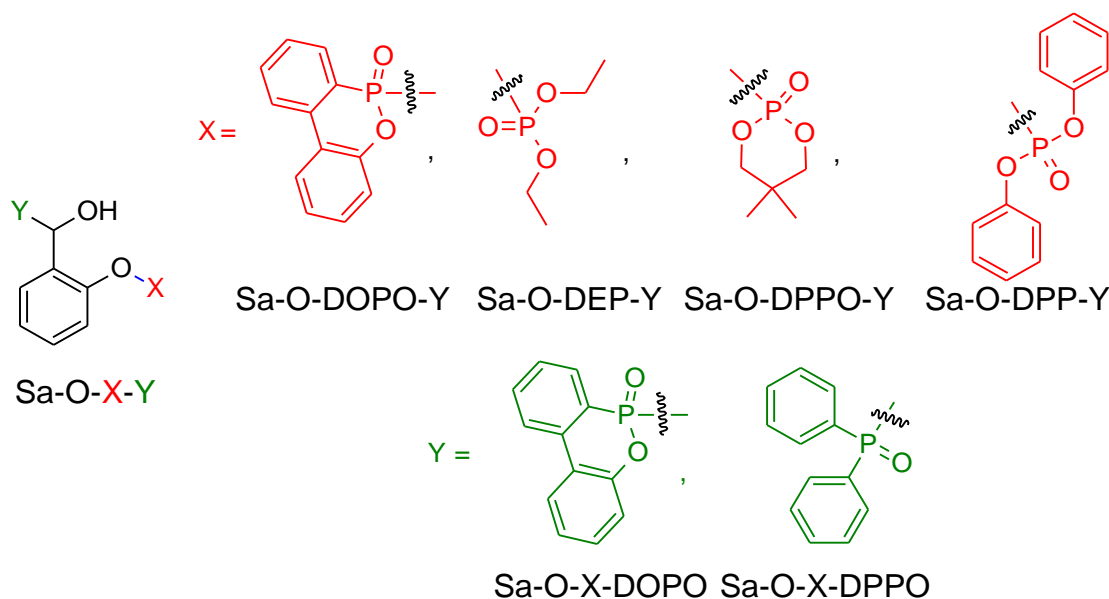


Abb. 119: Verschiedene synthetisierte molekulare Verbindungen, welche auf Salicylaldehyd (**140**) und Phosphorverbindungen basieren.

Menge) an Phosphiten wurde eine vollständige Phosphorylierung des Salicylaldehyds erreicht. Eine Abtrennung der überschüssigen Edukte durch Extraktion und Kristallisation erwies sich als nicht praktikabel. Ebenso ließ sich das Produkt nicht vom Edukt destillativ trennen, da es hierbei zur Umesterung des gebildeten Phosphonates kam und somit kein reines Produkt isoliert werden konnte. Lediglich eine Produktisolierung mittels Säulenchromatographie war möglich. Daher

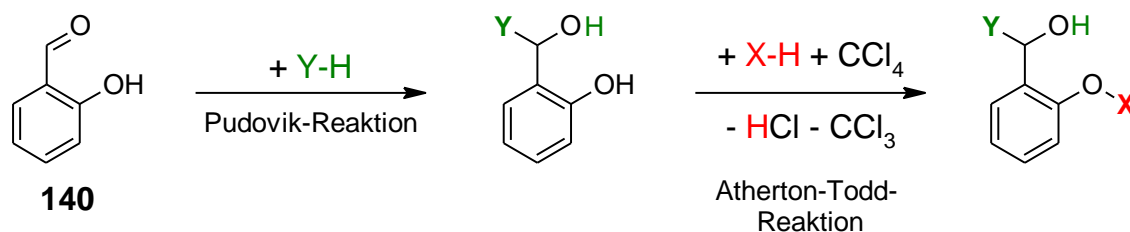


Abb. 120: Erster untersuchter Synthesepfad für die gewünschten molekularen Verbindungen, welche auf Salicylaldehyd (**140**) und Phosphorverbindungen basieren; Strukturen von X und Y siehe Abb. 119.

wurden zwei weitere Syntheserouten untersucht, siehe Abb. 121. Im Gegensatz zum zuvor untersuchten Synthesepfad wurde die Reihenfolge der Einzelreaktionen vertauscht, d. h. die nukleophile Substitution an der phenolischen OH-Gruppe vor der Pudovik-Reaktion durchgeführt. In der Syntheseroute I wurde zunächst untersucht, ob nukleophile Substitutionen des phenolischen Protons durch DOPO mittels Atherton-Todd-Reaktion erreicht werden kann. Hierbei ist zu beachten, dass zunächst DOPO (**62**) mit CCl₄ unter NEt₃-Katalyse vollständig zum Intermediat DOPO-Cl reagieren muss (siehe Abb. 44, S. 37), bevor der Salicylaldehyd (**140**) zugesetzt wird. Liegt hingegen noch nicht umgesetztes DOPO (**62**) vor, sobald Salicylaldehyd (**140**) hinzugegeben wird, so kommt es zur Pudovik-Reaktion, wobei DOPO (**62**) an die Aldehydgruppe addiert, was zunächst nicht erwünscht ist. Es gelang unter Beachtung der beschriebenen Reihenfolge die Atherton-Todd-Reaktion erfolgreich mit DOPO (**62**) durchzuführen und das Produkt zu isolieren.

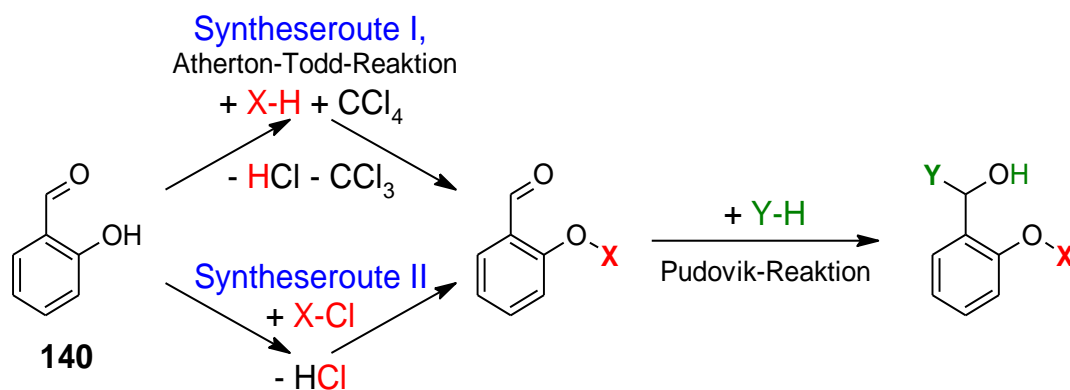


Abb. 121: Weitere untersuchte Synthesepfade für die gewünschten molekularen Verbindungen, die auf Salicylaldehyd (**140**) und Phosphorverbindungen basieren; X und Y siehe Abb. 119, S. 118.

Entsprechend Syntheseroute II, Abb. 121, wurde untersucht, ob die phenolische OH-Gruppe des Salicylaldehyds (**140**) auch direkt mit den in Abb. 114, S. 114, aufgeführten Phosphorylchloriden via nukleophiler Substitution phosphoryliert werden können. Es ist bereits literaturbekannt, dass solche Chloride wie beispielsweise DOPO-Cl mit phenolischen OH-Gruppen reagieren können,[186] bzw. DEP-Cl (**136**) mit aliphatischen OH-Gruppen reagiert.[284] Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Phosphorylchloride ebenso erfolgreich mit der phenolischen OH-Gruppe des Salicylaldehydes (**140**) in einer nukleophilen Substitution phosphoryliert werden können, ohne dass Nebenreaktionen auftreten. Somit wurde eine ganze Reihe von Derivaten auf diese Weise synthetisiert, die in Tabelle 24, S. 122, mit weiteren Informationen, wie deren thermischer Stabilität und Phosphorgehalt, aufgeführt sind.

In Abb. 122 sind die ^{31}P -NMR-Spektren verschiedener molekularer Verbindungen, welche auf Salicylaldehyd (**140**) und Phosphorverbindungen basieren, dargestellt. Bei dem im oberen Teil der Abbildung dargestellten Spektrum handelt es sich um das von Sa-DOPO (**131**), welches über die

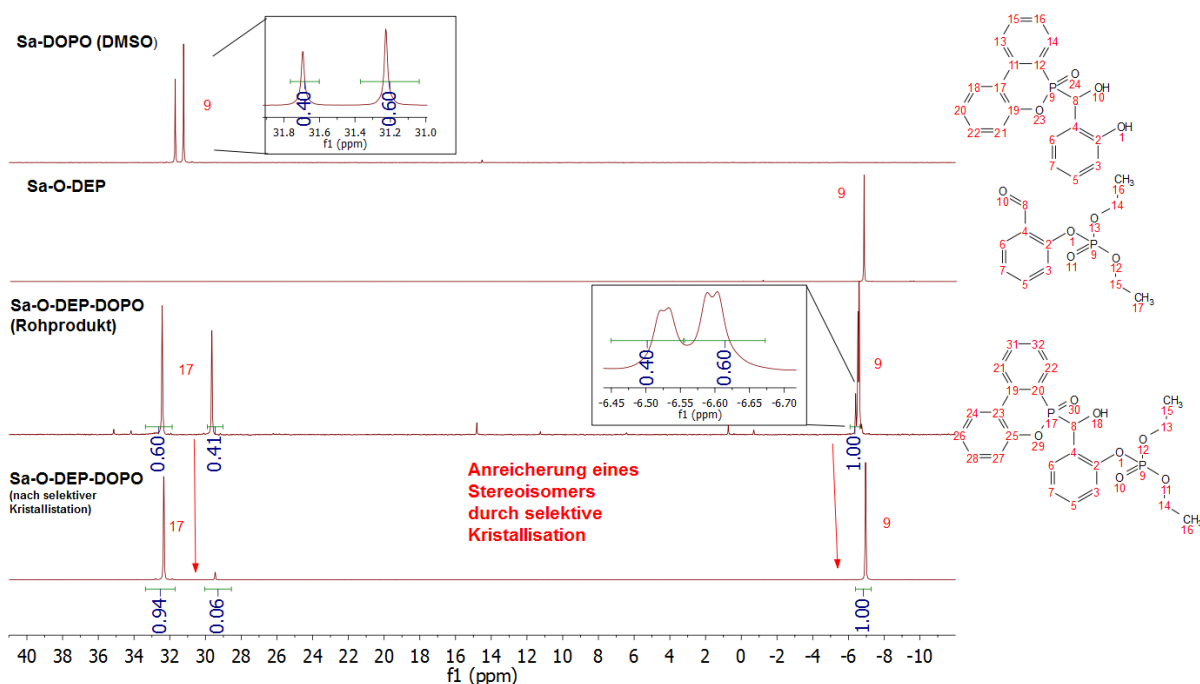


Abb. 122: Quantitative ^{31}P -NMR-Spektren von Sa-DOPO (**131**), Sa-O-DEP (**142**) und Sa-O-DEP-DOPO (**141**).

Addition von DOPO (**62**) an Salicylaldehyd (**140**) erhalten wurde (Pudovik-Reaktion). Bedingt durch die Anbindung des P-enantiomeren DOPOs (**62**) an ein weiteres stereogenes Zentrum (Atom 8) resultiert die Bildung von Diastereomeren. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Sa-DOPO (**131**) sind zwei Signale im Verhältnis 40:60 vorhanden, was die Entstehung von zwei Diastereoisomeren bestätigt. Im Gegensatz dazu ist bei Sa-O-DEP (**142**) erwartungsgemäß nur ein Signal zu erkennen. Das im unteren Teil von Abb. 122 dargestellte Molekül der Substanz Sa-O-DEP-DOPO (**141**), welches beide Phosphoreinheiten enthält, weist wie Sa-DOPO (**131**) erneut beide stereogenen Zentren auf. Diese Substanz wurde entsprechend Syntheseroute II, Abb. 121, über eine Phosphorylierung der phenolischen OH-Gruppe mit DEP-Cl (**136**), gefolgt von der Addition von DOPO (**62**) and die Aldehydgruppe (Pudovik-Reaktion), erhalten. Die Aufspaltung der DOPO-Signale im Tieffeld bei etwa 31 ppm hat sich deutlich erhöht; die Signale liegen mit einem Abstand von etwa 4 ppm deutlich weiter auseinander als bei Sa-DOPO (**131**), aber das Verhältnis ihrer Integrale beträgt ebenfalls 40:60. Außerdem zeigt das Signal der DEP-Einheit eine Aufspaltung im gleichen Verhältnis der Integrale. Mittels selektiver Kristallisation wurde eines der beiden Stereoisomeren angereichert, da das zweite Stereoisomer im gewählten Lösemittelsystem leichter löslich ist. Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum im unteren Teil von Abb. 122 zeigt, wurde ein Verhältnis der Isomeren von 94:6 erreicht, das schwerer lösliche Isomer also in nahezu reiner Form isoliert. Entsprechende Signalaufspaltungen sind auch in den ^1H -NMR-Spektren von Sa-DOPO (**131**) und Sa-O-DEP-DOPO (**141**), siehe Abb. 125, zu finden. Bei Sa-DOPO (**131**) wird das Signal des Protons, welches direkt an eines der stereogenen Zentren angebunden ist (Atom 8), zu zwei Signalen aufgespalten.

Wie die Vergrößerung zeigt, ist das Verhältnis beider Signale zueinander wiederum 60:40, bedingt durch die beiden entstandenen Diastereoisomere. Erwartungsgemäß ist dieser Effekt bei Sa-O-DEP (**142**) nicht zu beobachten, da dieses Molekül kein stereogenes Zentrum enthält. Das Protonenspektrum von Sa-O-DEP-DOPO (**141**), bei dem die phenolische OH-Gruppe mit DEP-Cl

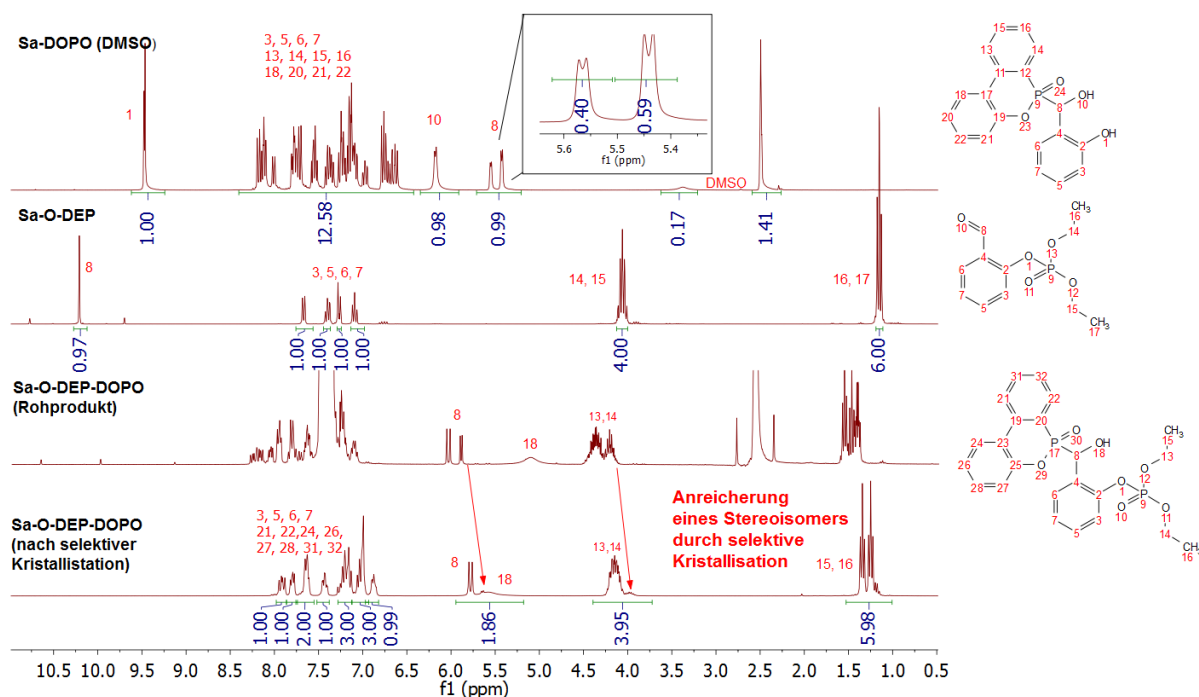


Abb. 123: ^1H -NMR-Spektren von Sa-DOPO (**131**), Sa-O-DEP (**142**) und Sa-O-DEP-DOPO (**141**).

(136) phosphoryliert, sowie DOPO (62) an die Aldehydgruppe addiert worden ist, weist analoge Signalaufspaltungen wie das Phosphorspektrum auf, welche durch die entstanden Stereoisomere hervorgerufen werden (Rohprodukt). Wie bereits erwähnt worden ist, wurde aus einer gesättigten Lösung eines der beiden Diastereoisomere kristallisiert, so dass sich das Verhältnis beider deutlich zu Gunsten von einem veränderte. Die Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Messungen decken sich somit mit denen der ^1H -NMR-Messungen. In Tabelle 24 sind Informationen zu den einzelnen Derivaten zusammengefasst. Bei Sa-O-DEP (142) handelt es sich als einzige der untersuchten Substanzen um eine Flüssigkeit.

Abb. 124 zeigt die Reihenfolge der thermischen Stabilitäten der synthetisierten Produkte. Generell zeigte sich, dass die thermische Stabilität von zwei Faktoren abhängt: Zum einen von dem neuen Substituenten an der phenolischen OH-Gruppe und zum anderen von der Phosphoreinheit, die an die Aldehydgruppe addiert wurde. Die Untersuchungen ergaben, dass Produkte, bei denen nur die Aldehydgruppe phosphoryliert wurde, thermisch am instabilsten sind. Hingegen zeigten Produkte, bei

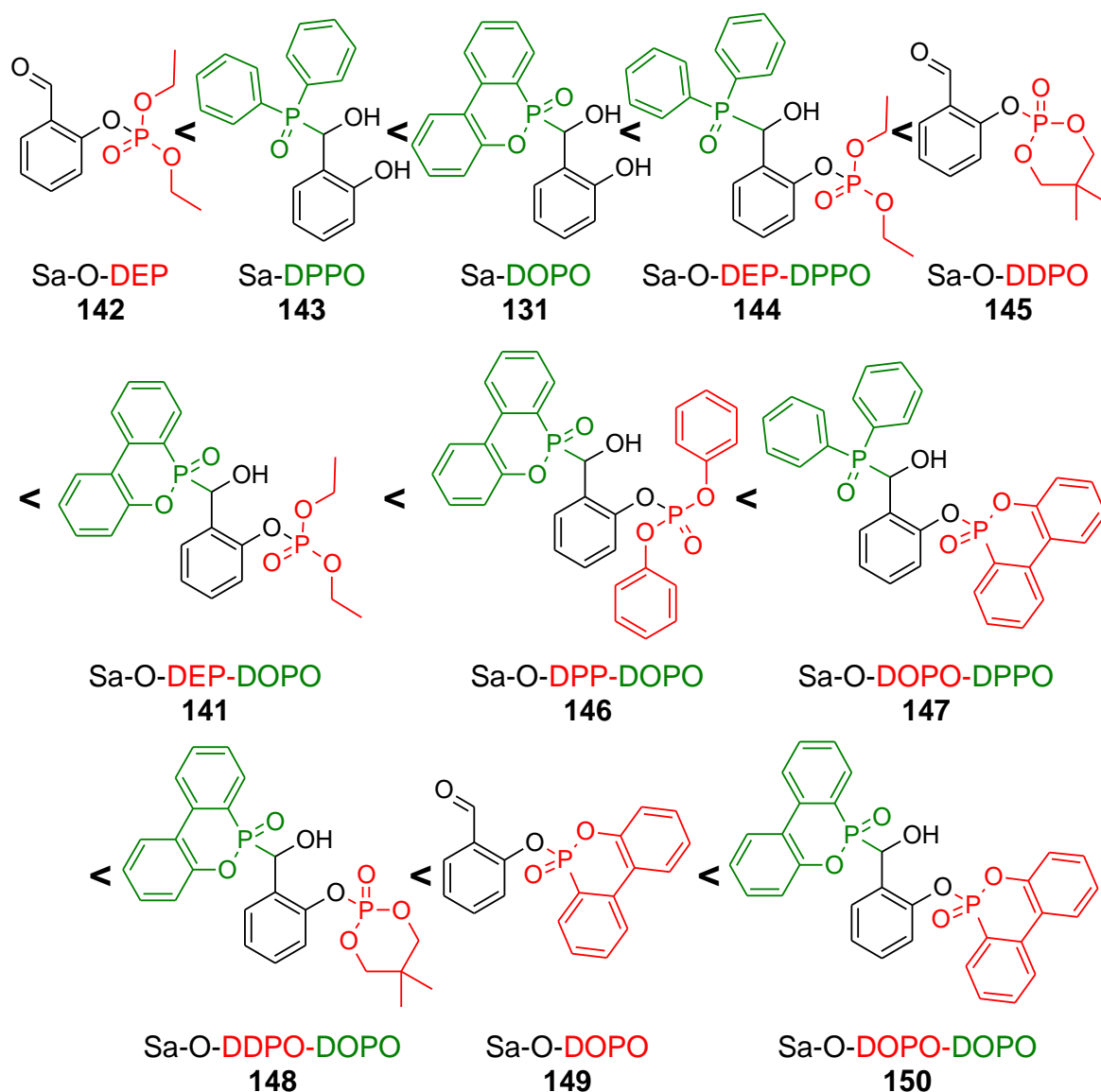


Abb. 124: Reihenfolge der thermischen Stabilitäten der phosphorylierten Salicylaldehyde.

denen das Proton der phenolischen OH-Gruppe mit DOPO (**62**) substituierte wurde, eine hohe thermische Stabilität, gefolgt von DDPO (**81**), DPPO (**76**) und DEP (**80**). Die höchste thermische Stabilität besitzt das Produkt Sa-O-DOPO-DOPO (**150**). Vergleicht man dies mit der thermischen Stabilität von HFC-X-DOPO (**132**), welches einen hohen Anteil des kondensierten Sa-O-DOPO-DOPO (**150**) enthält, so fällt auf, dass die Kondensation die thermische Stabilität deutlich erhöhte.

Tabelle 24: Eigenschaften der verschiedenen Derivate, die auf Salicylaldehyd (**140**) und Phosphorverbindungen basieren; Temperatur bei 2 wt% Gewichtsverlust ($T_{d,2\%}$).

Derivat	P-Gehalt [%]	$T_{d,2\%}$, TGA [°C]	Rückstand (900°C) [%]
Sa-DPPO (143)	8,7	112	0
Sa-DOPO (131)	9,2	191	0
Sa-O-DOPO (149)	9,2	235	0
Sa-O-DOPO-DOPO (150)	11,2	259	17,6
Sa-O-DOPO-DPPO (147)	11,5	227	2,0
Sa-O-DEP (flüssig) (142)	12,0	91	1,4
Sa-O-DEP-DOPO (141)	13,1	195	10,0
Sa-O-DEP-DPPO (144)	13,5	168	6,5
Sa-O-DDPO (145)	11,5	174	1,7
Sa-O-DDPO-DOPO (148)	13,1	235	2,3 (800°C)
Sa-O-DPP-DOPO (146)	12,7	207	-

Es wurden von drei dieser Verbindungen Einkristalle aus gesättigten Lösungen gezüchtet, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Die erhaltenen Röntgenstrukturen bestätigen die erwarteten Molekülstrukturen und sind in Abb. 125, Abb. 126 und Abb. 127 zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 25 bis Tabelle 27 zusammengestellt. Abb. 125 zeigt die Kristallstruktur von Sa-O-DOPO (**149**) und Tabelle 25 die dazugehörigen Bindungslängen.

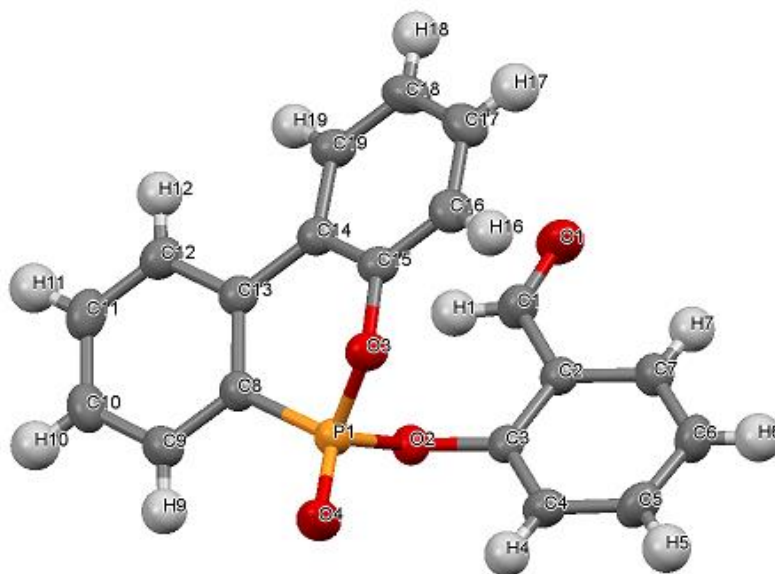


Abb. 125: Röntgenkristallstruktur der Verbindung Sa-O-DOPO (**149**).

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen von Sa-O-DOPO (**149**).

Bindungen in Sa-O-DOPO (149)	Bindungslänge [Å]
P1-O2	1,594
P1-O3	1,593
P1-O4	1,452
P1-C8	1,763

In Abb. 126 ist die Kristallstruktur von Sa-O-DEP-DOPO (**141**) zu sehen und in Tabelle 26 sind die zugehörigen Bindungslängen zusammengestellt.

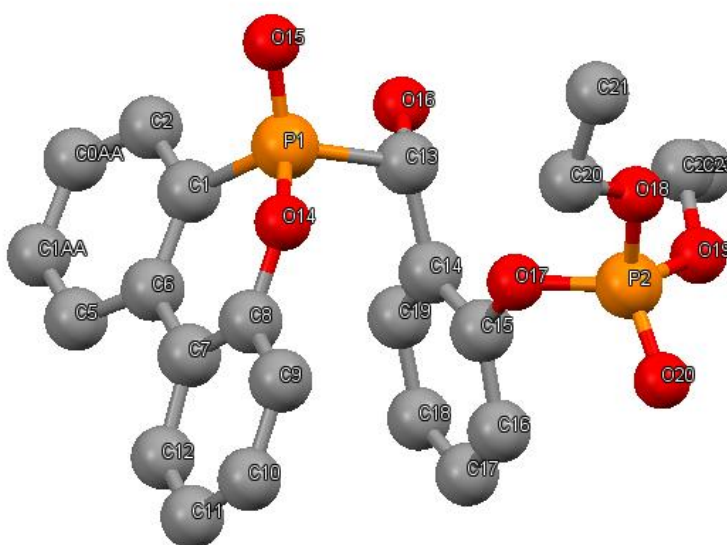


Abb. 126: Röntgenkristallstruktur der Verbindung Sa-O-DEP-DOPO (**141**). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome nicht dargestellt.

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen von Sa-O-DEP-DOPO (**141**).

Bindung in Sa-O-DEP-DOPO (141)	Bindungslänge [Å]
P1-O14	1,5982
P1-O15	1,4681
P1-C1	1,7717
P1-C13	1,8236
P2-O17	1,5791
P2-O18	1,5401
P2-O19	1,5690
P2-O20	1,4456

In Abb. 127 ist die Röntgenkristallstruktur von Sa-O-DEP-DPPO (**144**) dargestellt und in Tabelle 27 sind die zugehörigen Bindungslängen zusammengestellt.

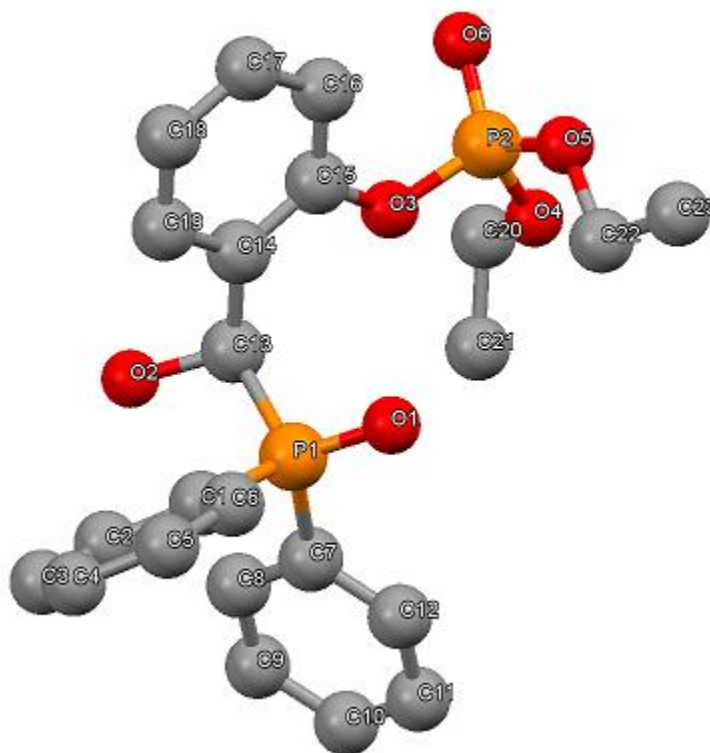


Abb. 127: Röntgenkristallstruktur der Verbindung Sa-O-DEP-DPPO (**144**).

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen von Sa-O-DEP-DPPO (**144**) im Vergleich zu Sa-DPPO (**143**)[285].

Bindung in Sa-O-DEP-DPPO.	Bindungslänge Sa-O-DEP-DPPO. [Å]	Bindungslänge Sa-DPPO. [Å] (Literatur)[285]	Differenz Bindungslänge (Sa-O-DEP-DPPO zu SA-DPPO)[Å]
P1-O1	1,4828	1,4954/1,4984	-0,0126/-0,0156
P1-C1	1,8101	1,7905/1,8185	+0,0196/-0,0084
P1-C7	1,8015	1,7855/1,7948	+0,016/+0,0067
P1-C13	1,8446	1,8277/1,8296	+0,0169/+0,015
P2-O3	1,5907	-	-
P2-O4	1,5550	-	-
P2-O5	1,5493	-	-
P2-O6	1,4588	-	-
C13-C14	1,5178	1,4939/1,521	+0,0841/+0,057
C14-C15	1,3839	1,3979/1,4138	-0,014/-0,0299
C15-C16	1,3972	1,381	+0,0162
C16-C17	1,3826	1,361/1,371	+0,0216/+0,0116
C17-C18	1,3808	1,381/1,411	-0,0002/-0,0302
C18-C19	1,3930	1,361/1,371	+0,032/+0,022
C19-C14	1,3962	1,3679/1,401	+0,0383/-0,0138

Anschließend wurde untersucht, ob die doppelt phosphorylierten Salicylaldehyde noch kondensiert werden können. Dies ist für einfach phosphorylierte Hydroxybenzaldehyde, die durch eine Pudovik-Reaktion erhalten wurden, literaturbekannt.[188, 191, 286] Es wurde aber festgestellt, dass die im Rahmen der Arbeit synthetisierten phosphorylierten Verbindungen nicht mehr kondensiert werden

können, sobald das Proton der phenolischen OH-Gruppe mit einem Phosphorylchlorid substituiert wurde. Auch bei Verwendung stärkerer Säuren erfolgte keine Kondensation, was sich mit der Veränderung der elektronischen Umgebung im Molekül, und damit einer veränderten Reaktivität nach der Phosphorylierung erklären lässt. Dies ist im Einklang mit der Literatur, dass es stark von der Substitution des Aromaten abhängig ist, ob eine Kondensation möglich ist oder nicht.[163]

Zur Veranschaulichung dieser Effekte sind in Tabelle 27 ausgewählte Bindungslängen von Sa-O-DEP-DPPO (**144**) im Vergleich zu literaturbekannten Werten des einfach phosphorylierten Salicylaldehyds Sa-DPPO (**143**)[285] gezeigt (für Sa-DPPO (**144**) wurden zwei nahezu identische Moleküle gemessen, mit geringfügigen Unterschieden in den Bindungslängen). Erwartungsgemäß ist eine Veränderung der Bindungslängen bedingt durch die veränderte elektronische Umgebung feststellbar. Die phosphorylierung der phenolischen OH-Gruppe bewirkt größtenteils eine Erhöhung der Bindungslängen. Die C-C-Bindungslängen des Salicylgrundkörpers von Sa-O-DEP-DPPO (**144**) sind bis auf C14-C15 und C17-C18 im Vergleich zu Sa-DPPO (**144**) erhöht.

4.4.2.3. Flammenschutzmittel durch Phospha-Michael-Addition auf Basis von Acrylaten

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erläutert worden ist, lassen sich (mehrfunktionelle) Acrylate mit DOPO (**62**) oder Phosphiten wie DMP (**79**) zu wirkungsvollen FSM umsetzen. Bereits literaturbekannt sind Michael-Addukte aus diesen Phosphorverbindungen mit multifunktionellen Acrylaten.[100-102, 144, 146] Bei diesen Verbindungen wurden alle Acrylatgruppen mit den Phosphorverbindungen umgesetzt. Auch entsprechende phosphorfunktionalisierte Duomere, insbesondere solche auf Basis von DOPO (**62**) und Pentaerythritoltetraacrylat (**71**), wurden hergestellt und hinsichtlich ihrer Flammgeschutzwirkung untersucht. Bei der Herstellung dieser Duomere war die Phosphorkomponente im Unterschuss eingesetzt worden, so dass nach der Michael-Addition durchschnittlich mehr als eine Doppelbindung pro Molekül verblieb. Anschließend wurde eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei sich das Netzwerk bildete.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob multifunktionelle Acrylate mit den genannten Phosphorverbindungen auch in einer Weise umgesetzt werden können, dass durchschnittlich eine reaktive Doppelbindung pro Molekül verbleibt, welche anschließend zu einem Thermoplast polymerisiert wird.

Das Ziel war es, ein in Epoxidharzen lösliches thermoplastisches Polymer zu erhalten, um RTM-taugliche Harzformulierungen (siehe Kapitel 4.1 und 4.2) zu gewährleisten. Zudem wurde untersucht, inwieweit die Polymerisation die thermische Stabilität der Produkte beeinflusst. Um diesen Vergleich durchführen zu können wurden auch die entsprechenden molekularen Analoga erzeugt, falls diese noch nicht literaturbekannt waren.

Zunächst wurde ein multifunktionelles Melaminacrylat, CN890, diesbezüglich untersucht. Dieses stellt ein Gemisch verschiedener multifunktionaler Verbindungen gemäß Abb. 128 dar. Das sogenannte CN890 (**151**) enthält pro Molekül durchschnittlich 5 Acrylatgruppen und wurde in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen mit DOPO (**62**) umgesetzt (siehe Anleitung 5.2.4.1., ab S. 166): In Tabelle 28 sind die Untersuchungsergebnisse zu den synthetisierten Substanzen zusammengefasst. Zunächst wurde DOPO (**62**) an alle Acrylatgruppen addiert, wobei ein glasartiges bis hochviskoses Produkt erhalten wurde, das eine T_g von 34°C aufweist (mittels DSC ermittelt).

Bei weiteren Synthesen wurde die stöchiometrische DOPO-Menge schrittweise verringert, so dass durchschnittlich 0,8, 1,0 bzw. 2,0 Doppelbindungen pro Molekül verblieben. Anschließend wurden die verbliebenen Acrylatgruppen radikalisch polymerisiert.

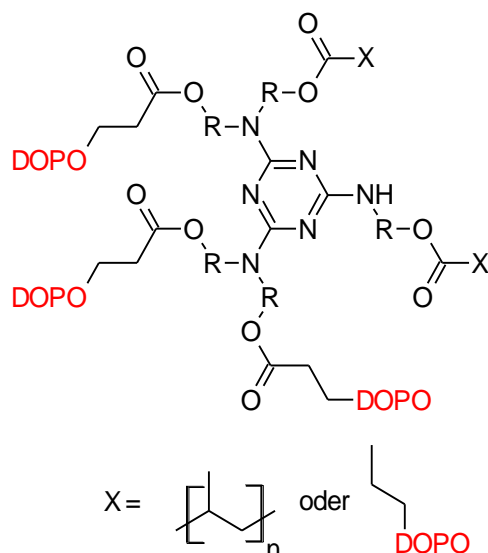


Abb. 128: Allgemeine Struktur der Produkte (**151**), welche aus dem Melaminacrylat CN890 und DOPO (**62**) synthetisiert worden waren.

In allen drei Fällen wurden Produkte (**151**) erhalten, die sich als unlöslich in organischen Lösungsmitteln erwiesen. Die Unlöslichkeit ist dadurch bedingt, dass CN890 ein Gemisch von Molekülen mit verschiedener Anzahl von Acrylatgruppen darstellt, so dass nach der DOPO-Addition auch Addukte mit zwei oder mehreren freien Acrylatgruppen resultieren, welche bei der radikalischen Polymerisation immer zur Vernetzung führten. Bei der Untersuchung dieser Substanzen wurde ein leichter Anstieg der T_g mit höherem Anteil an verbliebenen und polymerisierten Acrylatgruppen pro Molekül festgestellt (von 34°C bis auf 45°C). Zudem wurde bei den TGA-Messungen ein Ansteigen des bei 900°C erhaltenen Rückstandes von 6,7 auf 10,8% festgestellt.

Aufgrund der Unlöslichkeit der polymerisierten Produkte in Epoxidharzen und ihrer relativ geringen thermischen Stabilität wurde nach einem alternativen mehrfunktionellen Acrylatedukt gesucht.

Als alternatives Edukt wurde das Triacrylat von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THIC) identifiziert. Im Gegensatz zu vielen mehrfunktionellen Acrylaten, die eine Mischung verschiedener Acrylate darstellen, handelt es sich bei diesem Produkt um eine reine Substanz. Die molekularen, komplett mit DOPO (**62**) bzw. DMP (**79**) umgesetzten Verbindungen DOPAc-3-THIC (**99**) und DMPAc-3-THIC (**93**) sind bereits literaturbekannt und wurden als Referenz ebenfalls hergestellt. [100–102, 144] Beide sind unter Erwärmen gut in Epoxidharzsystemen löslich.

Zu Beginn wurde untersucht, inwieweit DOPO (**62**) bzw. DMP (**79**) an die Acrylatgruppen partiell addiert und anschließend die verbliebenen Doppelbindungen polymerisiert werden können. Daraufhin wurde auf die Löslichkeit des thermoplastischen Polymers in EP-Harzen getestet. Es wurden unterschiedliche Anteile der Acrylatgruppen zunächst mit DOPO (**62**) umgesetzt und anschließend polymerisiert. Der Anteil der durchschnittlich pro Molekül verbliebenen Doppelbindungen wurde von 1,2 auf 1,1 und anschließend auf 1,0 abgesenkt. Es wurde festgestellt, dass das Produkt mit 1,0 polymerisierten Doppelbindungen, Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**), in EP-Harzen vollständig löslich ist, die beiden weiteren Produkte hingegen aufgrund von vernetzten Anteilen unlöslich sind.

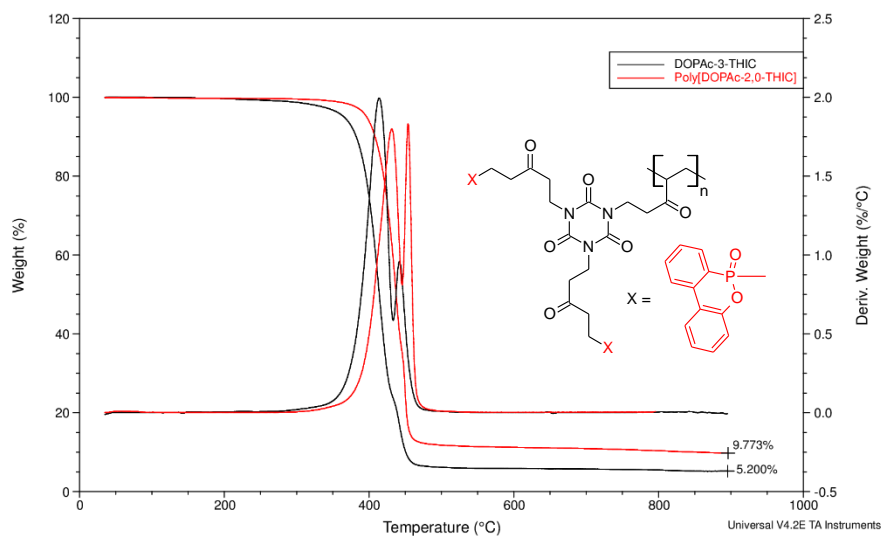


Abb. 131: Thermogramm der molekularen literaturbekannten Verbindung DOPAc-3-THIC (**99**) im Vergleich zu dem der neu synthetisierten Verbindung Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**).

Wie zu erwarten war, ergab das mit DOPO (**62**) funktionalisierte Produkt, ein Phosphinat, bei der Pyrolyse weniger Rückstand als das auf DMP (**79**) basierende Analogon, was typisch ist für DOPO (**62**) bzw. für dessen Derivate ist. Das Mischprodukt Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**153**) liegt hinsichtlich der ermittelten Werte für die T_g , thermische Stabilität und Rückstand nach der TGA-Messung, zwischen den Werten für Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) und Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**).

In Tabelle 28 sind die Ergebnisse zu allen auf Acrylaten basierenden Produkten zusammengefasst.

Tabelle 28: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den auf Acrylaten und Phosphorverbindungen basierenden makromolekularen FSM; Temperatur bei 2 wt% Gewichtsverlust ($T_{d,2\%}$).

FSM	P-Gehalt errechnet [%]	T_g , DSC [°C]	$T_{d,2\%}$, TGA [°C]	Rückstand (900°C) [%]	Löslichkeit in $CDCl_3$	Löslichkeit im Epoxidharz DGEBA
Poly- [DOPAc- 3-CN890] (151)	5,9	45	240	10,8	-	-
Poly- [DOPAc- 4-CN890] (151)	6,7	41	280	9,5	-	-
Poly- [DOPAc- 4,2- CN890] (151)	6,87	40	252	8,5	-	+/-

DOPAc-5-CN890	7,5	34	276	6,7	+	+
DOPAc-3-THIC (99)	8,67	71	292[102]	5,2	+	+(Erwärmen)
Poly-[DOPAc-1,8-THIC]	6,86	87	361	10,2	-	Quillt, homogen verteilbar
Poly-[DOPAc-1,9-THIC]	7,06	82	377	9,5	-	Quillt, homogen verteilbar
Poly-[DOPAc-2,0-THIC] (152)	7,24	81	376	9,6	+	+(Erwärmen)
Poly-[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (153)	8,26	53	255	20,8 (800°C)	+	+(Erwärmen)
Poly-[DMPAc-2-THIC] (120)	9,63	10°C (im ersten Durchlauf)	209	31,3	+	+(Leicht erwärmen)

4.4.3. Einfluss von Flammenschutzmitteln auf das CFK-Matrixharz RTM 6

DSC-Untersuchungen zum Einfluss auf das Härungsverhalten von RTM 6

Abb. 132 und Abb. 133 zeigen die DSC-Kurven von RTM 6 mit und ohne Zusatz von verschiedenen FSM.

Die DSC-Messungen zeigten, dass alle untersuchten Verbindungen eine beschleunigende Wirkung auf die Härtung von RTM 6 hervorrufen, d. h. die Onset-Temperatur und das Peakmaximum des Härungsverlaufes im DSC-Spektrum zu niedrigeren Temperaturen verschieben. HFC-X (87) beispielsweise erniedrigt den Onset im Vergleich zum reinen RTM 6 um etwa 30°C, hingegen verursacht HFC-X-DPPO (134) eine geringere Beschleunigung des Härungsprozesses. In diesem Fall ist der Onset im Vergleich zu HFC-X (87) um etwa 20°C erniedrigt. Die Phosphorylierung von etwa 80% der aromatischen OH-Gruppen von HFC-X (87) zu HFC-X-DPPO (134) hat somit die beschleunigende Wirkung abgeschwächt, da weniger OH-Gruppen zur Verfügung stehen. Die beiden molekularen Verbindungen haben einen unterschiedlichen Einfluss auf den Härungsverlauf. Sa-O-DOPO-DPhPO (147) zeigte den geringsten Einfluss von allen auf Salicylaldehyd basierenden FSM,

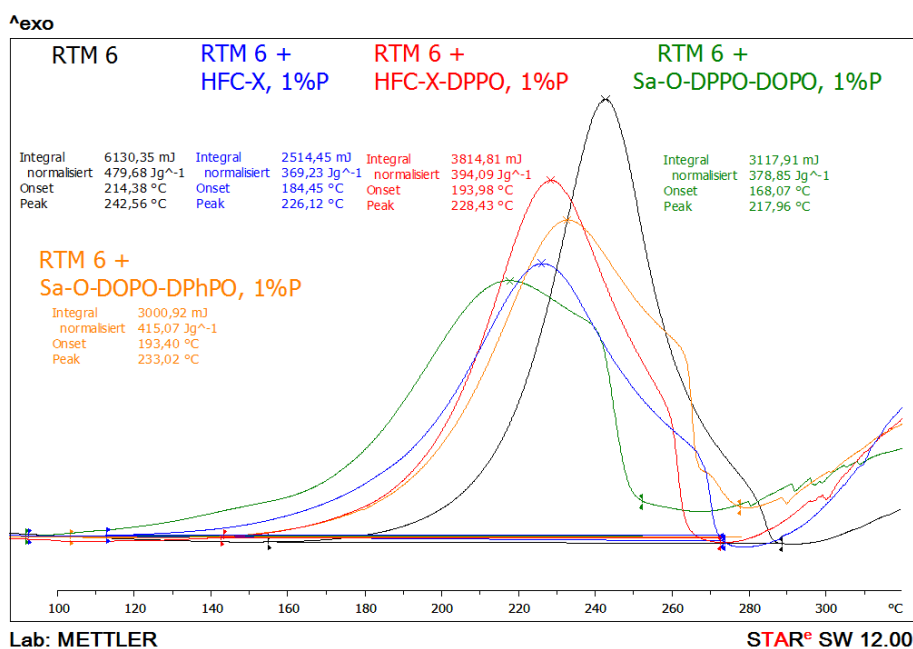


Abb. 132: DSC-Kurven der Aushärtung von RTM 6 ohne und mit Zusatz von phosphorylierten Salicylaldehyden als FSM.

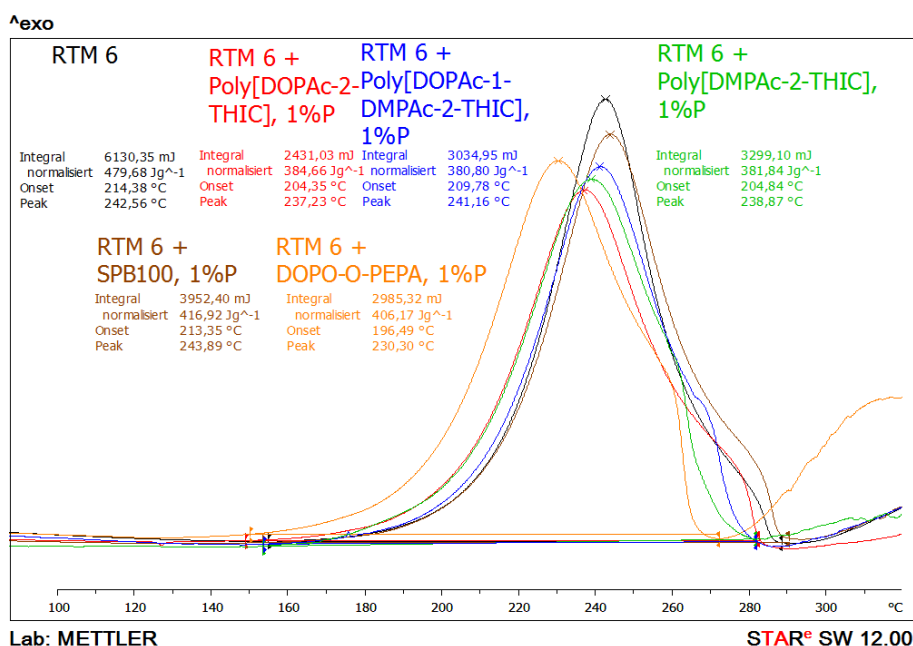


Abb. 133: Weitere DSC-Kurven der Aushärtung von RTM 6, die ohne und unter Zusatz eines kommerziell erhältlichen bzw. neu synthetisierten Flammenschutzmittels aufgenommen wurden.

d. h. der Onset wird im Vergleich zum reinen RTM 6 lediglich um etwa 21 °C erniedrigt. Hingegen hat Sa-O-DPPO-DOPO (**146**) den stärksten Einfluss und erniedrigt den Onset sogar um etwa 46 °C. Der Unterschied in der Reaktivität dieser beiden molekularen Substanzen lässt sich durch die unterschiedlichen P-haltigen Substituenten erklären (siehe Abb. 27 auf S. 26), weswegen die Elektronendichte an den OH-Gruppen und somit die Reaktivität beider Verbindungen unterschiedlich ist.

In Abb. 133 sind die DSC-Kurven von RTM 6-Proben, denen weitere FSM zugegeben worden war, zu sehen. Die Kurven zeigen, dass bis auf eine Ausnahme alle diese Verbindungen im Gegensatz zu den in Abb. 132 aufgeführten Ergebnissen keinen nennenswerten Einfluss auf den Härungsverlauf haben. Lediglich DOPO-O-PEPA (**139**) zeigte eine beschleunigende Wirkung auf den Härungsverlauf. Dies war zunächst nicht zu erwarten, da diese Verbindung keine freie OH-Gruppe aufweist, welche bekanntermaßen die Härtung von EP-Harzen beschleunigen können.^[274] Aufgrund dieses Resultats wurden mit diesem FSM zusätzliche Untersuchungen in weiteren Epoxidharzsystemen durchgeführt, was weiter unten beschrieben ist.

Die drei polymeren Verbindungen zeigten keinen Einfluss, da sie ebenfalls keine OH-Gruppen enthalten. Das additive Phosphazen SPB-100 (**98**) wirkt ebenfalls nicht auf den Härungsverlauf von RTM 6 ein. In Tabelle 29 sind die Messergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 29: Zusammenfassung der Messwerte aus den DSC -Untersuchungen der Aushärtung von RTM 6, die unter Zugabe von verschiedenen FSM erhalten wurden.

RTM 6 + FSM, 1 wt% P	Onset [°C]	Peak [°C]	ΔH [Jg ⁻¹]
-	214	243	480
SPB-100 (98)	213	244	417
HFC-X (87)	184	226	367
HFC-X-DPP (134)	194	228	394
DOPO-O-PEPA (139)	197	230	406
Poly[DOPAc-2-THIC] (152)	204	237	385
Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (153)	210	241	381
Poly[DMPAc-2-THIC] (120)	205	239	382
SA-O-DOPO-DPPO (147)	193	233	415
SA-O-DPP-DOPO (146)	168	218	379

Rheologische Untersuchungen von flammgeschützten RTM 6

Für Injektionsharzsysteme wie RTM 6 ist das rheologische Verhalten, insbesondere eine niedrige Injektionsviskosität bei vorgegebener Zeit und Temperatur, essenziell, weswegen dynamische Untersuchungen mit Zusatz ausgewählter FSM durchgeführt wurden. Die hierbei erhaltenen Viskositätsverlaufskurven sind in Abb. 134 dargestellt. Eine graue Linie markiert die maximal mögliche Injektionsviskosität von 100 mPa*s.

Das beschleunigende Verhalten, das bereits mittels DSC-Untersuchungen festgestellt worden war, spiegelt sich auch im Viskositätsverlauf wieder. Das additive Phosphazen SPB-100 (**98**), das den Onset und das Peakmaximum nicht beeinflusste, zeigte auch keinerlei Einfluss auf den Viskositätsverlauf, sogar bei Erhöhung der Menge von 1 wt% auf 2 wt% Phosphor. Alle anderen FSM führten zu Veränderungen im Viskositätsverlauf. Von diesen hat das polymere und als einziges bei RT fließfähige FSM Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) den geringsten Einfluss auf die Viskosität bis etwa 120°C.

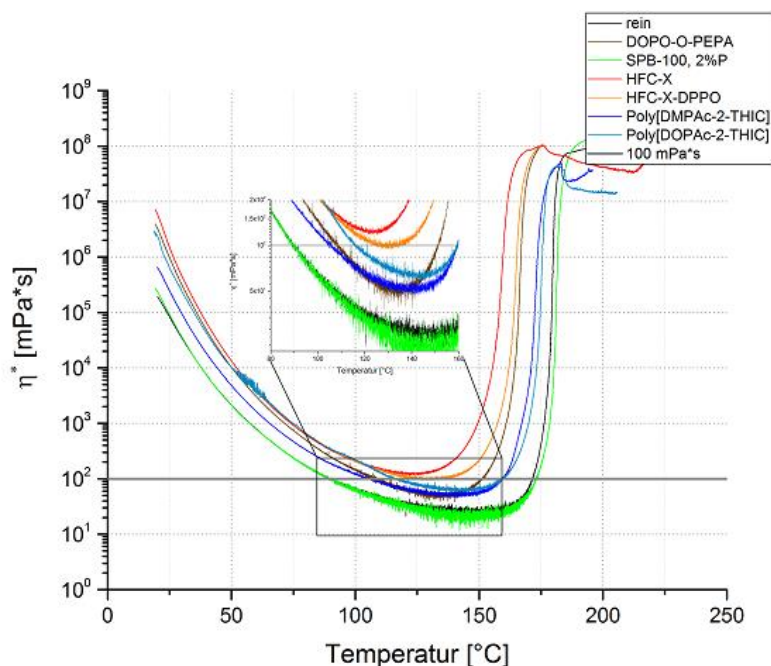


Abb. 134: Dynamische Viskositätsverläufe von RTM 6-Proben mit verschiedenen FSM, jeweils 1%P.

Alle weiteren FSM sind bei RT Feststoffe, weshalb bei diesen Temperaturen die Viskosität stärker erhöht wird. Zudem ergaben die Messungen, dass bei Temperaturen über 150°C beide THIC-basierten Polymere einen ähnlichen Einfluss auf den Viskositätsverlauf hervorrufen. Die Ergebnisse decken sich mit in der Literatur aufgeführten Untersuchungsergebnissen, wobei die molekulare Verbindung DOPAc-3-THIC (**99**) einem Injektionsharzsystem zugegeben worden war. Hierbei kam es ebenfalls zur Beeinflussung des Viskositätsverlaufes.[197] Wie mit den DSC-Messungen festgestellt worden war, haben HFC-X (**87**), HFC-X-DPPO (**134**) und DOPO-O-PEPA (**139**) einen deutlich stärkeren Einfluss, was auch die Viskositätsverlaufskurven bestätigen.

Die minimale Viskosität von RTM 6-Proben, die HFC-X (**87**) bzw. HFC-X-DPPO (**134**) enthalten, unterschreiten sogar die als maximale Obergrenze üblichen 100 mPa*s nicht mehr, weil die in den Molekülen enthaltenen reaktiven OH-Gruppen zur Beschleunigung der Härtingsreaktion führen. Dadurch, dass bei HFC-X-DPPO (**134**) 80% der reaktiven Gruppen umgesetzt wurden, ist der Einfluss bei dieser Verbindung aber geringer als der von HFC-X (**87**).

In Tabelle 30 sind die Viskositäten bei 90°C (Injektionsviskosität), die minimalen Viskositäten und die zugehörigen Temperaturen sowie die Gelpunkte zusammengestellt.

Tabelle 30: Zusammenfassung der Ergebnisse dynamischer Messungen zum Viskositätsverlauf von RTM 6 mit Zusatz von verschiedenen Flammschutzmitteln.

RTM 6 + FSM, 1 wt% P	$ \eta^* _{90^\circ\text{C}} \pm 5$ [mPa*s]	$ \eta^* _{\min} \pm 5$ [mPa*s]	$T_{\min} \pm 1$ [°C]	Gelpunkt $\pm 0,5$ [°C]*
-	99	26	147	179,6
SPB-100 (98)	96	22	145	181,2
HFC-X (87)	332	123	123	159,5
HFC-X-DPP (134)	344	99	129	165,9

DOPO-O-PEPA (139)	250	50	134	166,5
Poly[DOPAc-2- THIC] (152)	468	77	142	173,6
Poly[DOPAc-1- DMPAc-1-THIC] (153)	250	56	145	176,9
Poly[DMPAc-2- THIC] (120)	188	52	141	172,3

* Gelpunkt: Schnittpunkt von E' und E''

Einfluss auf die Bruchzähigkeit K_{IC} von gehärteten RTM 6-Proben

Es wurde der Einfluss von FSM (10 wt%) auf die Bruchzähigkeit (K_{IC} -Wert) untersucht. Die ermittelten K_{IC} -Werte sind in Abb. 135 gegen die T_g s aufgetragen. Alle T_g s wurden äquivalent zur Literatur mittels DSC ermittelt.[22, 142, 287] Lediglich die Werte für die beiden Polymere Poly[DMPAc-2-THIC] (120) und Poly[DMPAc-1-DOPAc-1-THIC] (153) mussten mittels DMA ermittelt werden, da der Glasübergang sonst nicht erkennbar war. Hierbei wurde T_g (max. $\tan\delta$) herangezogen.

Die Untersuchungen ergaben, dass der K_{IC} -Wert für RTM 6 bei etwa $0,59 \text{ MPa m}^{1/2}$ liegt und dass keines der zugesetzten FSM zu einem deutlichen Abfall des K_{IC} -Wertes führt. Hingegen wurde festgestellt, dass nach Zugabe der polymeren Verbindungen Poly[DOPAc-5-CN890] (151), Poly[DOPAc-2-THIC] (152) und Poly[DMPAc-2-THIC] (120) es zur Erhöhung des Wertes kommt. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Krämer für DMPAc-3-THIC (93) in RTM 6 beobachtet.[197] Bei Beachtung der Fehlerbalken (siehe Abb. 150) wird allerdings ersichtlich, dass sich die K_{IC} -Werte im Rahmen des Fehlers nicht deutlich voneinander unterscheiden.

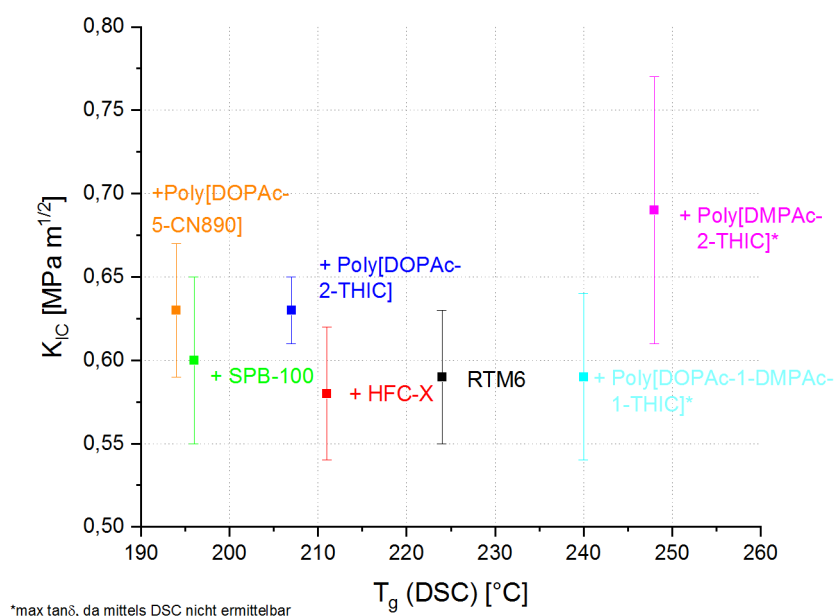


Abb. 135: Bruchzähigkeit (K_{IC} -Werte) und die dazugehörigen Glasübergangstemperaturen von reinem RTM 6 sowie von Proben unter Zusatz von 10 wt% verschiedener FSM.

Die ermittelten T_g s zeigen, dass das Polymer Poly[DOPAc-2-CN890] (**151**) den größten negativen Einfluss auf diese hat, wobei SPB-100 (**98**) einen ähnlichen Einfluss ausübt. Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) und HFC-X (**87**) senken die T_g hingegen deutlich weniger ab. Die Polymere Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) und Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**153**) führen nach einer Temperung sogar zur T_g -Erhöhung. Eine ausführliche Erörterung dieses Effektes ist ab S. 31 in Abschnitt 3.3.2.2. zu finden.

Flammschutzuntersuchungen zu gehärteten RTM 6-Proben

Anschließend wurde der Einfluss der FSM auf die Entflammbarkeit bzw. die Brennbarkeit des Harzsystems gemäß UL-94-V untersucht (der UL-94-V-Test ist in Abschn. 3.7 ausführlich beschrieben). Hierfür wurden unterschiedliche Mengen der FSM hinzugefügt. Mit allen FSM wurde bei Zugabe einer FSM-Menge, die einem Phosphorgehalt von 1 wt% entspricht, eine V-0-Klassifizierung erreicht. In Abb. 136 sind die Ergebnisse der UL-94-V-Test gezeigt, wobei die benötigte Menge an FSM (wt%) zum Erreichen der V-0-Klassifizierung und die resultierende T_g gegeneinander aufgetragen sind.

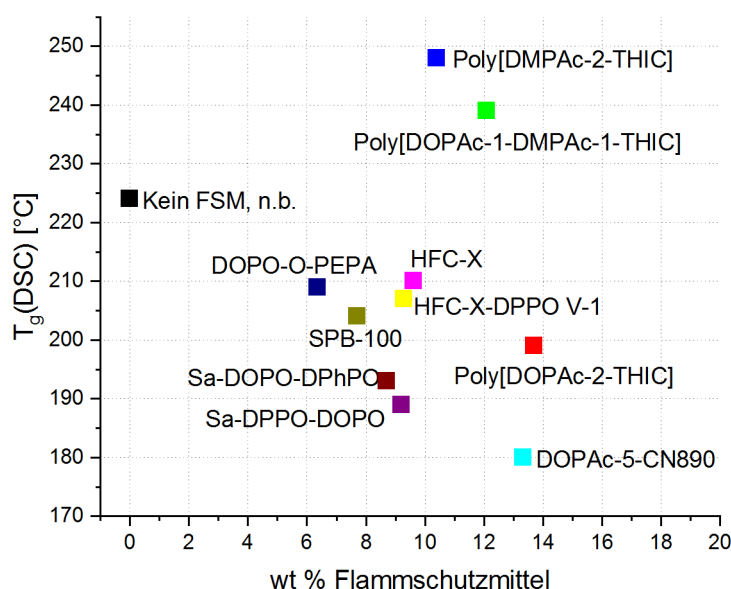


Abb. 136: Minimal benötigte Mengen an Flammschutzmitteln und resultierende T_g s, um eine UL-94 V-0-Bewertung von RTM 6 zu erlangen; Menge an FSM jeweils entsprechend 1 wt% P.

Da jedes zugesetzte FSM einen unterschiedlichen Phosphorgehalt beinhaltet, variiert die zugesetzte Menge trotz konstantem Zusatz von 1 wt% P zwischen etwa 6 wt% und 14 wt%. Von den untersuchten Substanzen hat DOPO-O-PEPA (**139**) mit 15,7% den höchsten und Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) mit 7,2% den niedrigsten Phosphorgehalt. Wiederum zeigte sich der unterschiedliche Einfluss der Substanzen auf die T_g , wobei HFC-X (**87**) und DOPO-O-PEPA (**139**) den geringsten negativen Einfluss verursachten.

Wie zuvor bereits erwähnt worden ist, steigern die beiden Polymere Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) und Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**153**) nach einem bei 215°C durchgeführten Temperungsschritt die T_g über die des Reinharzes hinaus. Diese T_g -Erhöhung resultiert aus einer Erhöhung der Netzwerkdicke, welche durch einen Nachvernetzungseffekt mit dem FSM hervorgerufen wird.

In Tabelle 31 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt.

Tabelle 31: Mengen an Flammenschutzmitteln, resultierende T_g s und UL-94 Bewertungen von RTM 6-Proben.

FSM	wt% FSM [%]	wt% P [%]	UL-94 Bewertung	T_g , DSC [°C]
-			n.b.*	224
Poly[DOPAc-2-THIC] (152)	13,81	1	V-0	199
	20,72	1,5	V-0	181
Poly[DOPAc-1-DMPAc-1- THIC] (153)	12,1	1	V-0	205,** 239
	18,15	1,5	V-0	191,** 234
Poly[DMPAc-2-THIC] (120)	10,39	1	V-0	199,** 248
	15,56	1,5	V-0	200,** 247
DOPAc-5-CN890	13,3	1	V-0	180
	20	1,5	V-0	156
HFC-X (87)	9,61	1	V-0	210
	19,23	2	V-0	199
	24,03	2,5	V-0	193
	28,84	3	V-0	190
SPB-100 (98)	7,7	1	V-0	204
	15,42	2	V-0	182
HFC-X-DPP (134)	9,09	1	V-1	207
DOPO-O-PEPA (139)	6,37	1,0	V-0	209 T_g (max. tan δ)**
Sa-O-DPP-DOPO (146)	7,87	1,0	V-0	189
Sa-O-DOPO-DPPO (147)	8,70	1,0	V-0	193

* n.b. = nicht bestanden

** T_g vor und nach Temperungsschritt

*** T_g mittels DMA bestimmt (T_g (max. tan δ)), mittels DSC nicht bestimmbar

4.4.4. Einfluss von Flammenschutzmitteln auf GFK-Matrixharze, Testen synergistischer Flammenschutzmittelmischungen

Synergistische Flammenschutzkombinationen sind aktuell von besonderem Interesse, da sie, wie bereits in Abschnitt 3.3.5 ab S. 33 erklärt worden ist, durch den Zusatz einer zweiten Substanz die Menge der ersten verringert werden kann, bei gleicher oder besserer Flammgeschutzeffizienz. Als Synergisten für phosphorhaltige FSM haben sich die anorganischen Additive Böhmit und MPP bewährt. Es wurde festgestellt, dass bei Zusatz von moderaten Mengen Böhmit oder MPP (**101**) die Menge der organischen Phosphorverbindungen reduziert werden kann und zudem Nachteile wie die Absenkung der T_g deutlich vermindert werden, welche bei alleiniger Zugabe letzterer Verbindungen auftreten.[37, 109, 123, 124, 211] Des Weiteren kann der Nachteil von anorganischen Additiven,

dass sie bei alleiniger Verwendung oft so hoch dosiert werden müssen, wodurch die mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechtert werden, [3, 109, 110, 112] gemindert werden.

Um einen besseren Überblick über die Möglichkeiten solcher Kombinationen zu erlangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit umfassende Untersuchungen in Epoxidharzsystemen durchgeführt, wobei die Phosphorverbindungen mit und ohne die beiden Synergisten Böhmit bzw. MPP (**101**) eingesetzt wurden. Zunächst wurden die minimalen Phosphorkonzentrationen (bezogen auf das phosphororganische FSM) zum Erreichen der V-0-Klassifizierung mittels UL-94-Untersuchungen bestimmt und anschließend wurde untersucht, wie weit diese durch den Zusatz der beiden Synergisten abgesenkt werden können. Abschließend wurden ausgewählte Formulierungen mittels Cone-Messungen untersucht, um einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise im EP-System zu erlangen.

Als EP-Systeme wurden zwei häufig für Leiterplatten verwendete und bereits in Abschnitt 3.1.3 ab S. 11 beschriebene Standardsysteme ausgewählt. Diese bestehen aus DGEBA (**5**) bzw. dem multifunktionellen Phenolnovolak-Epoxidharz D.E.N. 438 (**116**), wobei die Harze mit dem Härter DICY (**36**) und dem Beschleuniger Fenuron (**37**) gehärtet wurde. Die verschiedenen Harzsysteme weisen nach dem Härtingsprozess unterschiedliche T_g s auf, so dass sie unterschiedlichen Anforderungen gerecht werden und daher unterschiedliche Anwendungen haben. Der Einfluss verschiedener phosphorbasierter FSM auf die Entflammbarkeit bzw. die Brandeigenschaften dieser EP-Harze ist teilweise bereits literaturbekannt. [37, 39, 129, 143]

4.4.4.1. Flammgeschütztes DGEBA/ DICY/ Fenuron

Das erste der beiden untersuchten Leiterplatten-Systeme besteht aus dem Epoxidharz DGEBA (**5**), dem Härter Dicyandiamid (**36**) und dem Beschleuniger Fenuron (**37**) (siehe Abb. 12 auf S. 11).

DSC-Untersuchungen zum Einfluss der FSM auf das Härtingsverhalten von DGEBA / DICY / Fenuron

Abb. 137 zeigt ausgewählte DSC-Kurven des Epoxidharzsystems DGEBA / DICY / Fenuron mit und ohne Zusatz von FSM. Die DSC-Kurve des Reinharzsystems zeigt bis etwa 140°C keine Reaktion, weil das DICY (**36**) nicht geschmolzen und unreaktiv ist. Wird diese Temperatur überschritten, schmelzen die DICY-Partikel, wie bereits in der Einleitung beschrieben worden ist, so dass es zur exothermen Härtingsreaktion kommt. Wegen dieses Mechanismus ist im Vergleich zu anderen üblichen aminischen Härtern der Haupthärtungsspeak deutlich schmaler ausgeprägt. Außerdem erfolgen bei höheren Temperaturen zusätzlich im geringen Umfang noch weitere Reaktionen, welche in Abschnitt 3.1.3 ab S.11 beschrieben worden sind, weshalb nach dem Härtingspeak nicht direkt die Basislinie erreicht wird und weitere Energie frei wird. Die DSC-Kurven zeigen zudem, dass sich der Härtingspeak nach jeder Zugabe der unterschiedlichen FSM deutlich verändert, was zeigt, dass sie jeweils die Härting beeinflussen oder auch an der Aushärtung teilhaben.

Um einen besseren Überblick zu bekommen, inwieweit ein zugesetztes FSM sich energetisch bei der Härting verhält und möglicherweise mit reagiert, wurde dafür eine spezielle Auftragung ausgewählt, siehe Abb. 138: Es wurde die gemessene Reaktionsenthalpie der jeweils ausgewählten Probe gegen den Gewichtsanteil des FSM in der Probe aufgetragen. Falls eine additive Substanz hinzugesetzt wird, verringert sich mit steigendem Massenanteil die gemessene Reaktionsenthalpie linear, da weniger reaktives Harz in der Probe enthalten ist. Dieses Verhalten entspricht der schwarzen Geraden in Abb. 138. Die darüber und darunter liegenden gestrichelten Geraden begrenzen den Bereich, der einen Messfehler von $\pm 5\%$ berücksichtigt, da mehrere vorherige Messungen ergaben, dass von diesem

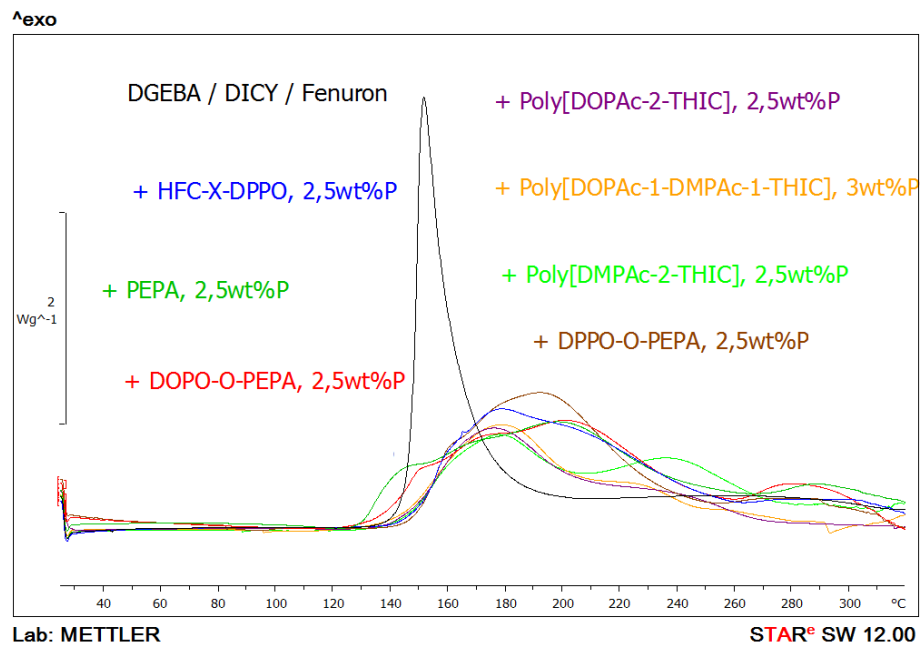


Abb. 137: DSC-Kurve der Aushärtung von DGEBA / DICY / Fenuron ohne und mit FSM.

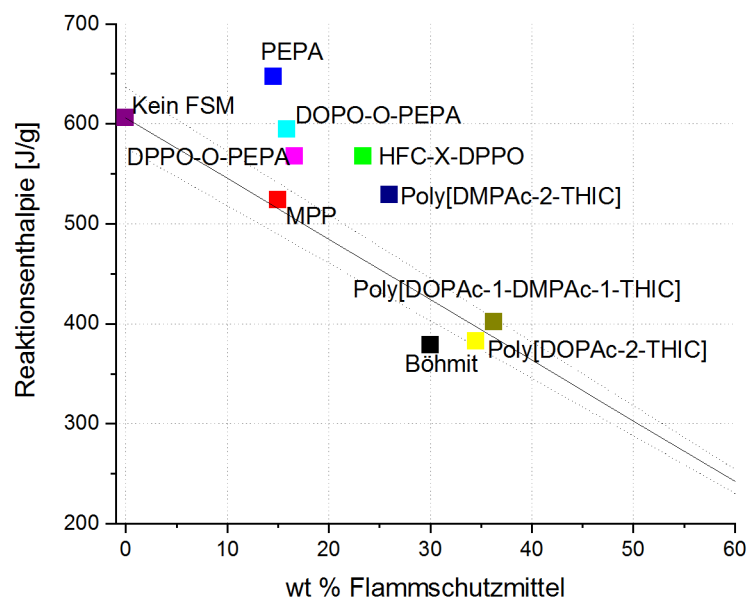


Abb. 138: Auftragung zur Bestimmung ob ein FSM im System DGEBA / DICY / Fenuron als inerter Füllstoff vorliegt oder einen energetischen Beitrag leistet; Reaktionsenthalpien mittels DSC-Messungen bestimmt.

Fehlerbereich ausgegangen werden kann. Befindet sich also ein Messwert zwischen den beiden gestrichelten Linien, so bringt das FSM keine Reaktionsenthalpie in das System ein und die zugesetzte Substanz ist demzufolge unreaktiv. Liegt der Messwert über den Linien, so setzt das FSM Energie frei, es reagiert mit dem EP-System. Liegt der Messwert darunter, so absorbiert es Energie, was bedeutet, dass ein endothermer Prozess vorliegt.

Es wurde nur ein EP-System gefunden, bei dem ein endothermer Prozess ermittelt wurde. Wurde 30 wt% Böhmit hinzugesetzt, wurde eine Reaktionsenthalpie erhalten, welche etwas geringer war als für einen additiven Füllstoff anzunehmen ist. Da Böhmit bei erhöhten Temperaturen unter endothermer Wasserabspaltung und Verdampfung reagiert, ist dieser Befund leicht zu erklären. Dagegen zeigen die Verbindungen MPP (**101**), Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) und Poly[DMPAc-1-DOPAc-1-THIC] (**153**) im Rahmen des angenommenen 5%igen Messfehlers kein reaktives Verhalten, sind also erwartungsgemäß reine Additive.

Bei der Zugabe von Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) und HFC-X-DPPO (**134**) wird hingegen eine deutliche Energiemenge frei, was zeigt, dass exotherme Reaktionen erfolgen. Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) zeigt bei etwa 240°C ein zweites Peakmaximum, das der in vorherigen Kapiteln genauer untersuchten Nachvernetzungsreaktion zugeschrieben werden kann. Diese liegt aber bei so hohen Temperaturen, dass durch einen Temperungsschritt die Netzwerkdicke und somit die T_g nicht weiter erhöht werden kann. HFC-X-DPPO (**134**) reagiert aufgrund der vorhandenen reaktiven OH-Gruppen mit dem System, was an einem deutlich verbreiterten Reaktionspeak zu erkennen ist.

Das eine aliphatische OH-Gruppe tragende Phosphat PEPA (**82**) führt zur deutlichsten Erhöhung der Reaktionsenthalpie. Es liegt zudem nicht nur ein zusätzlicher Peak für die Reaktion der OH-Gruppe vor, sondern mehrere zusätzliche Maxima treten bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Dieses Verhalten ist mit der Käfigstruktur des Phosphats zu erklären. Es ist somit möglich, dass diese bei höheren Temperaturen aufgrund weiterer Reaktionen mit der Harzmatrix geöffnet wird, dies stimmt mit den Befunden aus der Literatur überein.^[288] Außerdem wird dies durch die gemessenen Reaktionsenthalpien von EP-Proben, welche DPP-O-PEPA (**138**) bzw. DOPO-O-PEPA enthielten, bekräftigt. Obwohl diese beiden Verbindungen sich unreaktiv verhalten sollten, da deren aliphatische OH-Gruppen umgesetzt worden waren, treten erneut mehrere Peakmaxima in den DSC-Kurven auf. Dies bedeutet, dass beide Verbindungen einen deutlichen Enthalpiebeitrag bei der Aushärtung bringen und somit im untersuchten EP-System reaktiv sind.

Flammschutzuntersuchungen zu gehärteten DGEBA / DICY / Fenuron-Proben

Anschließend wurde der Einfluss der FSM auf das Brennverhalten des Harzsystems gemäß UL-94-V untersucht. Hierfür wurden unterschiedliche Mengen der FSM hinzugefügt, bis eine V-0-Klassifizierung erreicht wurde. In Abb. 139 sind die zum Erreichen von V-0 benötigten Mengen Phosphor sowie die jeweils resultierenden T_g -Werte aufgetragen. Zudem sind auch Vergleichswerte von Proben aufgetragen, denen außer dem phosphororganischen FSM jeweils 15 wt% MPP (**101**) oder 30 wt% Böhmit als Synergist hinzugefügt wurde, welche zeigen, dass die benötigte Menge von ersteren erfolgreich gesenkt werden konnte. Als Beispiel seien hierzu die Untersuchungsergebnisse mit HFC-X (**87**) genannt (drei rote Punkte). Für eine V-0-Klassifizierung wird eine HFC-X-Menge benötigt, welche 3 wt% P entspricht (roter Punkt auf rechter Seite). Mit dem Zusatz von Böhmit wurde diese auf 2 wt% P erniedrigt (roter Punkt Mitte). Bei Zugabe von MPP (**101**) wurde hingegen festgestellt, dass eine FSM-Menge entsprechend 0,75 wt% P für eine V-0-Bewertung ausreicht (roter Punkt links). Vergleicht man diese Feststellungen mit Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) so wird nur 2,5 wt% der reinen Substanz benötigt und unter MPP-Zugabe sogar nur 0,5 wt% P benötigt. Dieser Trend wurde für alle untersuchten FSM gefunden, d. h. mit Böhmit kann die FSM-Menge gesenkt und mittels MPP-Zugabe kann sie noch weiter erniedrigt werden. Zudem ergaben die Untersuchungen, dass Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) nicht in großen Mengen dem EP-System hinzugefügt werden kann, weil in diesem Fall eine Unverträglichkeit mit der EP-Matrix festgestellt wurde, welche zur Phasenseparation führte. Wurde hingegen ebenfalls MPP (**101**) hinzugefügt, war Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) nur in niedriger Dosierung (0,5 wt% P) erforderlich, bei der dieser Effekt nicht auftrat, so dass es als FSM in niedriger Dosierung Anwendung finden kann.

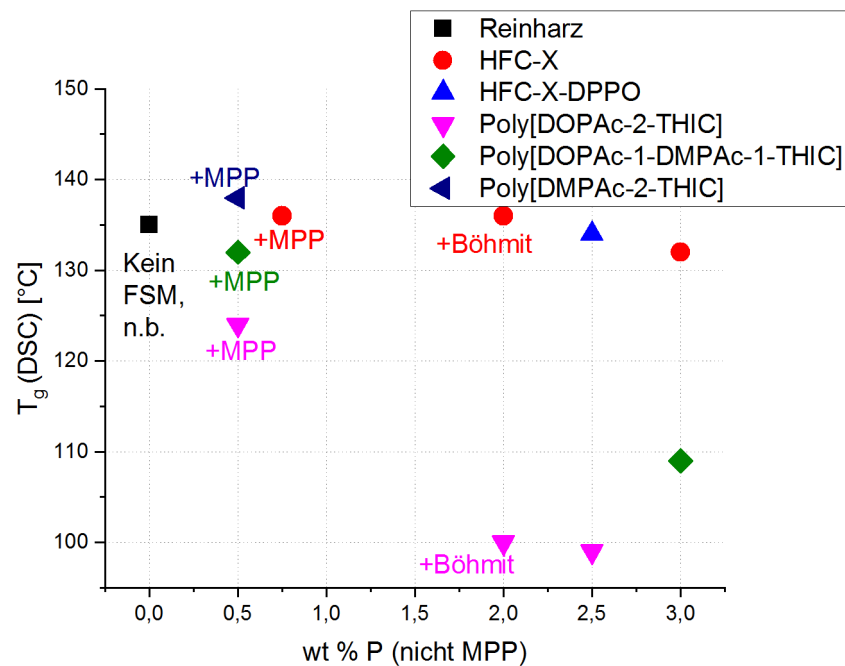


Abb. 139: Minimal benötigte Mengen an FSM und resultierende T_g s, um eine UL-94-V-0-Bewertung von DGEBA / DICY / Fenuron zu erreichen; Punkte ohne Bezeichnung: Zusatz von reinem FSM; bei den anderen Mischungen wurde Böhmmit oder MPP (101) als Synergist hinzugefügt.

In Tabelle 32 sind die Ergebnisse der UL-94-V-Tests sowie die resultierenden T_g s zusammengefasst.

Tabelle 32: Mengen an Flammschutzmitteln, resultierende T_g s und UL-94 Bewertungen für DGEBA / DICY / Fenuron.

FSM	wt% FSM [%]	wt% P (Nicht Synergist / Synergist) [%]	UL-94 Bewertung	T_g , DSC [°C]
-	-	-	n.b.*	135
+ 30% Böhmmit	30,00	0,0	V-2**	140
+ 15% MPP (101)	15,00	- / 2,0	V-1**	137
HFC-X (87)	28,84	3	V-0 (tropft nicht brennend)	132
	24,03	2,5	V-1	132
+ 30% Böhmmit	19,23 / 30,00	2 / 0,0	V-0	136
	14,42 / 30,00	1,5 / 0,0	V-1	133
	9,61 / 30,00	1,0 / 0,0	n.b.*	133
+ 15% MPP (101)	7,21 / 15,00	0,75 / 2,0	V-0	136
	4,81 / 15,00	0,5 / 2,0	V-0	137
SPB-100 (98)	23,1	3,0 n.k.***	-	
HFC-X-DPP (134)	22,73	2,5	V-0 (tropft nicht brennend)	134
PEPA (82)	14,53	2,5	V-0	138

DOPO-O-PEPA (139)	15,93	2,5	V-1	141
DPP-O-PEPA (138)	15,93	2,5	V-0	122
Poly[DOPAc-2-THIC] (152)	41,43	3	V-0	107
	34,53	2,5	V-0	99
+ 30% Böhmit	27,62 / 30,00	2 / 0,0	V-0	100
+ 15% MPP (101)	6,91 / 15,00	0,5 / 2,0	V-0	124
	3,45 / 15,00	0,25 / 2,0	V-1	129
Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (153)	36,3	3	V-0	109
+ 15% MPP (101)	6,05 / 15,00	0,5 / 2,0	V-0	132
	3,03 / 15,00	0,25 / 2,0	n.b.*	126
Poly[DMPAc-2-THIC] (120)	31,17	3,0 n.k.***	-	
+ 15% MPP (101)	5,20 / 15,00	0,5 / 2,0	V-0	138

* n.b. = nicht bestanden

**UL-94-Bewertungen aus [37]

*** n.k. = nicht kompatibel

4.4.4.2. Flammgeschütztes D.E.N. 438 / DICY / Fenuron

Das zweite im Rahmen der Arbeit untersuchte System besteht aus dem Phenolnovolak-Epoxidharz D.E.N. 438 (116), dem Härter Dicyandiamid (36) und dem Beschleuniger Fenuron (37) (siehe Abb. 12, S. 11).

DSC-Untersuchungen zum Einfluss auf das Härungsverhalten von D.E.N. 438 / DICY / Fenuron

Abb. 140 zeigt ausgewählte DSC-Kurven zur Härtung des Epoxidharzsystems D.E.N. 438 / DICY / Fenuron, welche mit und ohne Zusatz von FSM erhalten wurden.

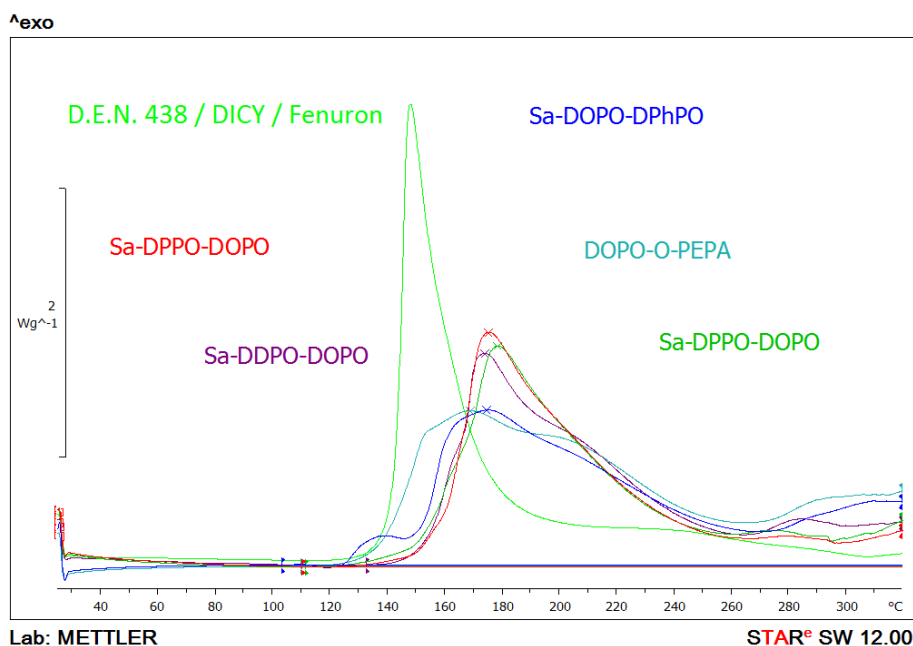


Abb. 140: DSC-Kurven der Aushärtung von D.E.N. 438 / DICY / Fenuron, die ohne bzw. mit Zusatz neu synthetisierter Flammenschutzmittel erhalten wurden.

Die DSC-Kurve des Reinharzsystems zeigt ein ähnliches Verhalten wie das vorherig untersuchte DGEBA-basierte System. Die Untersuchungen zeigten, dass sich nach der Zugabe von FSM der Härtungsspeak wiederum deutlich verändert, d. h. dass die FSM auch in diesem EP-System die Härtung beeinflussen bzw. auch am der Aushärtungsprozess teilhaben. Diese Ergebnisse ähneln den mit dem System DGEBA / DICY / Fenuron erhaltenen, wobei hier eine größere Anzahl FSM, u. a. mehrere neu synthetisierter phosphorylierte Salicylaldehyde untersucht wurden.

Um einen besseren Überblick zu gewinnen, inwieweit ein zugesetztes FSM sich exotherm verhält und somit reagiert, wurde erneut die bereits für das DGEBA-basierte System ausgewählte Auftragung verwendet, d. h. es wurde die gemessene Reaktionsenthalpie der ausgewählten Probe gegen den Gewichtsanteil des FSM in der Probe aufgetragen, siehe Abb. 141. Die Kriterien, mit denen in dieser Auftragung reaktives bzw. nicht reaktives Verhalten der FSM zu erkennen ist, wurden bereits für das zuvor untersuchte DGEBA-basierte System beschrieben.

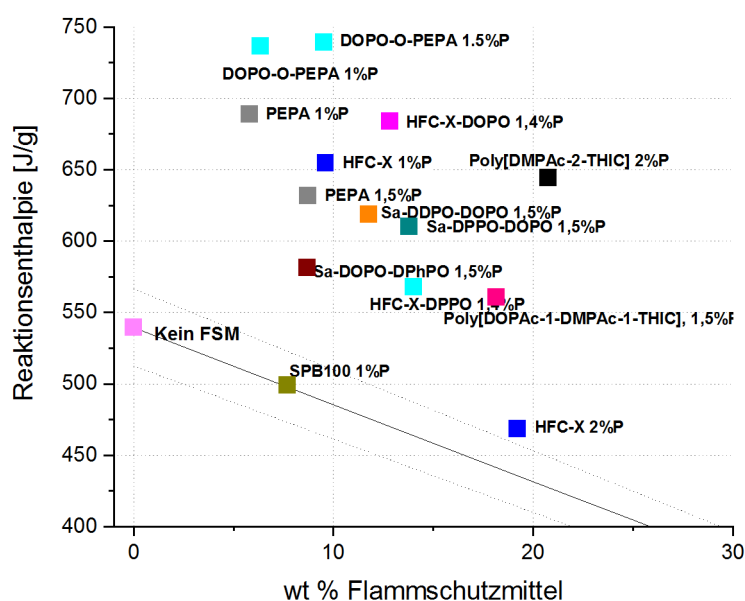


Abb. 141: Auftragung zur Bestimmung, ob ein FSM im System D.E.N. 438 / DICY / Fenuron als inerter Füllstoff vorliegt oder einen energetischen Beitrag leistet; Reaktionsenthalpien mittels DSC-Messungen bestimmt.

Das additive Phosphazen SPB-100 (**98**) zeigte das erwartete Verhalten: Es nimmt nicht an der Härtungsreaktion teil und verdünnt somit nur das Harzsystem, so dass die Reaktionsenthalpie der Probe im Vergleich zum Reinharz gesenkt wird. Die weiteren Untersuchungen ergaben, dass alle anderen FSM einen Energiebeitrag bei der Härtung beitragen und somit nicht als reine unreaktive Füllstoffe wirken, was an der Lage der entsprechenden Punkte oberhalb der entscheidenden Linien zu erkennen ist. Erwähnenswert ist außerdem die Feststellung, dass die Zugabe von unterschiedlichen Mengen an FSM die Reaktionsenthalpie nicht gleichmäßig beeinflusst. Beispielsweise lieferte der Zusatz von DOPO-O-PEPA (**139**) bei 1 und 1,5 wt% P etwa die gleiche Reaktionsenthalpie (hellblaue Messwerte), wogegen sich bei erhöhtem Zusatz von HFC-X (**87**) (blaue Punkte) oder PEPA (**82**) (graue Punkte) die Änderung der Reaktionsenthalpie stärker ausgeprägt ist, als dies bei einem linearen Verhalten zu erwarten wäre. Die Messwerte für DOPO-O-PEPA (**139**) zeigen erneut, dass diese Verbindung hier nicht unreaktiv vorliegt, sondern stattdessen an der Härtung teilnimmt.

Flammschutzuntersuchungen zu gehärteten D.E.N. 438 / DICY / Fenuron-Proben

Auch in diesem Harzsystem wurde der Einfluss der FSM auf das Brennverhalten des Harzsystems mit dem UL-94-V-Test untersucht. Hierfür wurden unterschiedliche Mengen der FSM hinzugefügt, bis eine V-0-Klassifizierung erreicht wurde. In Abb. 142 sind die für die einzelnen FSM minimal zum Erreichen der V-0-Klassifizierung benötigten Mengen an Phosphor gegen die jeweils resultierenden T_g -Werte aufgetragen. Vergleichswerte für Kombinationen der FSM mit Böhmit bzw. MPP sind auch aufgeführt.

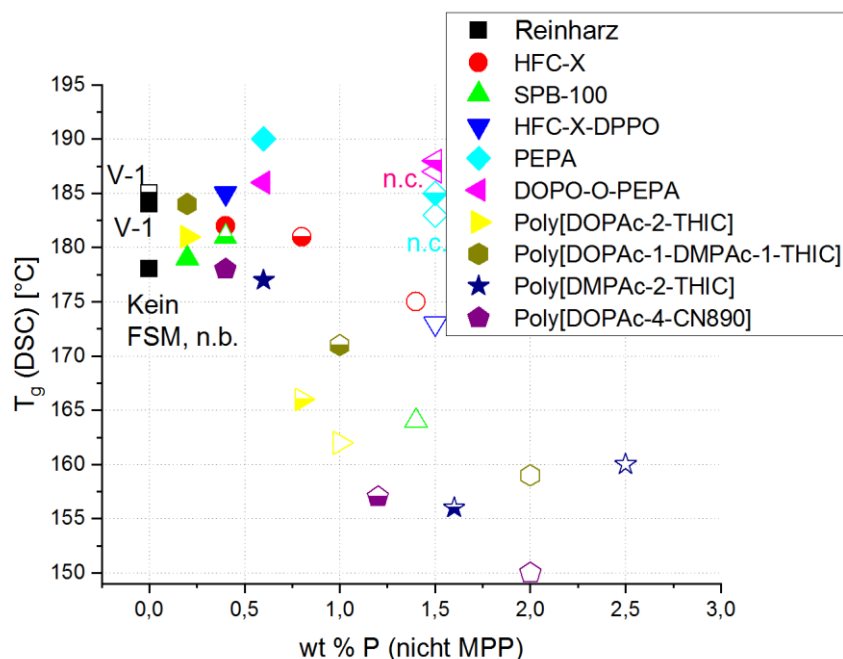


Abb. 142: Minimal benötigte Mengen an Phosphor und resultierende T_g s, um mit den einzelnen FSM eine UL-94-V-0-Bewertung von D.E.N. 438 / DICY / Fenuron zu erreichen. Soweit nicht anders angegeben: Ohne Synergist (leere Symbole), mit Synergist (halb gefüllte Symbole für den Zusatz von Böhmit, gefüllte Symbole für den Zusatz von MPP).

Vergleicht man die hier gefundenen Ergebnisse mit denen für das System DGEBA / DICY / Fenuron, so wird erkennbar, dass in den meisten Fällen geringere Dosierungen an FSM eingesetzt werden können, um eine UL-94-V-0 Bewertung zu erhalten. Bei HFC-X (87) kann die Dosierung beispielsweise von 3 wt% P auf 1,4 wt% P abgesenkt werden, bei Poly[DOPAc-2-THIC] (152) sogar von 2,5 wt% P auf 1 wt% P. Dies lässt sich gut mit der im Vergleich zum EP-System DGEBA / DICY / Fenuron größeren Vernetzungsdichte und der höheren T_g des hier verwendeten Harzsystems erklären. Je höher diese Werte sind, desto weniger FSM muss eingesetzt werden. Im Einklang mit dieser Erkenntnis benötigt D.E.N. 438 / DICY / Fenuron deutlich weniger, zumeist nur ~1,5 wt% P. Ein anderer Faktor der hier eine entscheidende Rolle spielt ist, dass im auf D.E.N. 438 (116) basierenden System, im Gegensatz zum auf DGEBA (5) basierenden, gasphasenaktive FSM besser wirken als festphasenaktive. Der Char ist durch den höheren Aromatenanteil im D.E.N. 438-System und der höheren Vernetzungsdichte im Vergleich zum DGEBA-System erhöht, ein Festphasenmechanismus kann daher weniger zum Flammschutz beitragen.[109, 129] Somit erklärt sich auch, warum vom sowohl fest- als auch gasphasenaktiven FSM Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (153) im Vergleich zu eher gasphasenaktiven Poly[DOPAc-2-THIC] (152) mehr, nämlich 2 wt% P eingesetzt werden muss. Dieser Trend setzt sich beim vornehmlich festphasenaktiven Poly[DMPAc-2-THIC] (120) fort, bei dem sogar 2,5 wt% P benötigt werden. Im Gegensatz zum DGEBA-System wurde jedoch keine Unverträglichkeit mit dem DMP-haltigen FSM festgestellt.

Es werden jeweils 1,4 wt% P von HFC-X und dem Phosphazenen SPB-100 (**98**) benötigt, dies liegt zwischen der benötigten Menge an Phosphor für Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) und Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**153**). Für HFC-X (**87**) wird dies über die DOPO-Einheiten in seiner Struktur erklärt, welche eine Gasphasenaktivität und somit höheren Flammgeschutzeffizienz in diesem EP-System führen. Für das Phosphazenen (**101**) zeichnete sich ebenfalls eine Gasphasenaktivität ab, welche durch weitere Untersuchungen bestätigt wurde.

Bei Zugabe der Synergisten Böhmit oder MPP (**101**) ist wie im zuvor untersuchten, auf DGEBA-basierenden EP-System derselbe Trend zu beobachten. Generell kann die Menge an P-basiertem FSM (nicht MPP (**101**)) gesenkt werden, wobei der Synergist MPP (**101**) am effektivsten wirkt.

Bei Böhmit war der stärkste Effekt für das SPB-100-haltige System zu beobachten. Der P-Gehalt konnte von 1,4 wt% P auf 0,4 wt% P herabgesetzt werden, bei Einsatz von 30 wt% Böhmit. Für das Poly[DOPAc-2-THIC]-haltige und für das HFC-X-haltige System war hingegen jeweils die Zugabe von 0,8 wt% P zum Bestehen der UL-94 V-0-Klassifizierung notwendig. Wie zuvor war für die drei polymeren FSM ein eindeutiger Trend zu beobachten. Bei Zugabe von Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**153**) war erneut eine höhere P-Menge als bei Einsatz von Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) notwendig. Das Böhmit und Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) enthaltende System benötigte erneut mit 1,6 wt% P den höchsten P-Gehalt.

Bei Zugabe von 15 wt% des Synergisten MPP anstatt des Böhmits wurde die Flammgeschutzeffizienz noch weiter gesteigert. Es musste für SPB-100 nur eine Menge äquivalent zu 0,2 wt% P zugesetzt werden, um die UL-94 V-0-Klassifizierung zu bestehen. Bei der Zugabe der drei Polymere war diesmal kein eindeutiger Trend zu finden. Die beiden EP-Systeme mit MPP und dem Polymer Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) oder Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**120**) zeigten eine vergleichbare Performance, es mussten jeweils nur 0,2 wt% P dieser FSM eingesetzt werden. Im Gegensatz dazu musste von Poly[DMPAc-2-THIC] (**120**) 0,6 wt% P hinzugegeben werden.

Die MPP-haltigen Systeme unter Zusatz des Phosphazens (**98**), von Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) und von Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**120**) zeigen eine exzellente Flammgeschutzeffizienz, die die von literaturbekannten Systemen, basierend auf dem verwendeten EP-Harz, übertrifft. [37]

Die T_g s der Systeme unter Zusatz von FSM ohne die Synergisten Böhmit oder MPP (**101**) werden moderat um 14°C – 19°C erniedrigt. Lediglich die T_g des HFC-X-haltigen Systems wird aufgrund seiner Reaktivität um nur 3°C reduziert. Unter Zugabe von Böhmit war die Erniedrigung weniger ausgeprägt, eine Ausnahme bildet hierbei das System mit Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (**120**). Besonders für alle MPP-haltigen Systeme ist die Absenkung der T_g am geringsten ausgeprägt, da nur geringe Beladungen an FSM nötig waren.

Tabelle 33: Mengen an Phosphor, resultierende T_g s und UL-94 Bewertungen für die im System D.E.N. 438 / DICY / Fenuron untersuchten FSM.

FSM	wt% FSM [%]	wt% P (Nicht Synergist / Synergist) [%]	UL-94 Bewertung	T_g , DSC [°C]
-	-	-	n.b.*	178
+ 30% Böhmit	30,00	-	V-1**	185
+ 15% MPP (101)	15,00	- / 2,0	V-1**	184
HFC-X (87)	19,23	2,0	V-0	171
	13,45	1,4	V-0	175
	9,61	1,0	V-1	185

+ 30% Böhmit	9,61 / 30,00	1,0 / 0,0	V-0	179
	7,69 / 30,00	0,8 / 0,0	V-0	181
+ 15% MPP (101)	5,77 / 30,00	0,6 / 0,0	V-1	183
	3,84 / 15,00	0,4 / 2,0	V-0	182
	5,77 / 15,00	0,6 / 2,0	V-0	179
SPB-100 (98)	7,69 / 15,00	0,8 / 2,0	V-0	175
	15,4	2	V-0	162
	10,78	1,4	V-0	164
+ 30% Böhmit	7,7	1,0	V-1	172
	3,08 / 30,00	0,4 / 0,0	V-0	181
	4,62 / 30,00	0,6 / 0,0	V-0	178
+ 15% MPP (101)	6,16 / 30,00	0,8 / 0,0	V-0	175
	7,7 / 30,00	1,0 / 0,0	V-0	174
	1,54 / 15,00	0,2 / 2,0	V-0	179
	3,08 / 15,00	0,4 / 2,0	V-0	177
	4,62 / 15,00	0,6 / 2,0	V-0	175
	6,16 / 15,00	0,8 / 2,0	V-0	172
HFC-X-DOPO (132)	12,72	1,4	V-0	180
HFC-X-DPP (134)	13,64	1,5	V-0	173
+ 30% Böhmit	7,27 / 30,00	0,8 / 0,0	V-1	172
+ 15% MPP (101)	3,64 / 15,00	0,4 / 2,0	V-0	185
PEPA (82)	8,72	1,5	n.b.*	183
	5,81	1,0	n.b.*	186
+ 30% Böhmit	8,72 / 30,00	1,5 / 0,0	V-0	185
+ 15% MPP (101)	3,49 / 15,00	0,6 / 2,0	V-0	190
	2,33 / 15,00	0,4 / 2,0	V-1	190
Sa-O-DOPO-DPPO (147)	8,7	1,0	n.b.*	179
	13,05	1,5	V-1	174
Sa-O-DPP-DOPO (146)	7,87	1,0	n.b.*	177
	1,81	1,5	n.b.*	167
Sa-O-DDPO-DOPO (148)	11,45	1,5	V-1	180
DOPO-O-PEPA (139)	9,56	1,5	n.b.*	187
	6,37	1,0	n.b.*	187
+ 30% Böhmit	9,56 / 30,00	1,5 / 0,0	V-0	188
+ 15% MPP (101)	9,56 / 15,00	1,5 / 2,0	V-0	186
	3,82 / 15,00	0,6 / 2,0	V-0	186
Poly[DOPAc-2-THIC] (152)	13,81	1	V-0	162
	19,22	1,4	V-0	153
+ 30% Böhmit	11,05 / 30,00	0,8 / 0,0	V-0	166
	8,29 / 30,00	0,6 / 0,0	V-1	170
+ 15% MPP (101)	2,76 / 15,00	0,2 / 2,0	V-0	181
	5,52 / 15,00	0,4 / 2,0	V-0	178
Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (153)	12,1	1,0	n.b.*	170
	18,15	1,5	V-1	160
	24,2	2,0	V-0	159
+ 30% Böhmit	12,1 / 30,00	1,0 / 0,0	V-1	171
	9,68 / 30,00	0,8 / 0,0	V-1	173
+ 15% MPP (101)	9,68 / 15,00	0,8 / 2,0	V-0	172
	4,84 / 15,00	0,4 / 2,0	V-0	176

	2,42 / 15,00	0,2 / 2,0	V-0	184
Poly[DMPAc-2-THIC] (120)	25,98	2,5	V-0	159
	20,78	2,0	V-1	160
	15,59	1,5	n.b.*	167
+ 30% Böhmit	16,62 / 30,00	1,6 / 0,0	V-0	156
	10,39 / 30,00	1,0 / 0,0	n.b.*	173
	8,31 / 30,00	0,8 / 0,0	n.b.*	179
+ 15% MPP (101)	10,39 / 15,00	1,0 / 2,0	V-0	177
	6,23 / 15,00	0,6 / 2,0	V-0	179
	4,16 / 15,00	0,4 / 2,0	V-1	179
Poly[DOPAc-4-CN890]	14,93	1,0	n.b.*	169
	22,39	1,5	V-1	158
	29,85	2,0	V-0	150
+ 30% Böhmit	17,91 / 30,00	1,2 / 0,0	V-0	157
	11,94 / 30,00	0,8 / 0,0	n.b.*	173
+ 15% MPP (101)	5,97 / 15,00	0,4 / 2,0	V-0	178

* n.b. = nicht bestanden

** UL-94-Bewertungen aus [37]

4.4.5. Analytische Untersuchungen ausgehärteter synergistischer Harzformulierungen

4.4.5.1. TGA-Untersuchungen zu ausgewählten synergistischen Formulierungen

Es wurden die thermischen Stabilitäten ausgewählter FSM und von Formulierungen mit und ohne die beiden Synergisten Böhmit und MPP im EP-System D.E.N 438 / DICY / Fenuron mittels TGA-Untersuchungen bestimmt. In Abb. 143 sind die Thermogramme der verwendeten FSM und die Rate des Gewichtsverlustes (erste Ableitung) aufgeführt, in Tabelle 34 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Das FSM SPB-100 (98) zeigt einen typischen einstufigen Aufbau. Bei Poly[DOPAc-2-THIC] (152) deuten die TGA-Messungen auf zwei sich überlagernde Abbaustufen hin, wogegen MPP (101) über mehrere Stufen zerfällt und Böhmit zunächst wenig Masse über einen

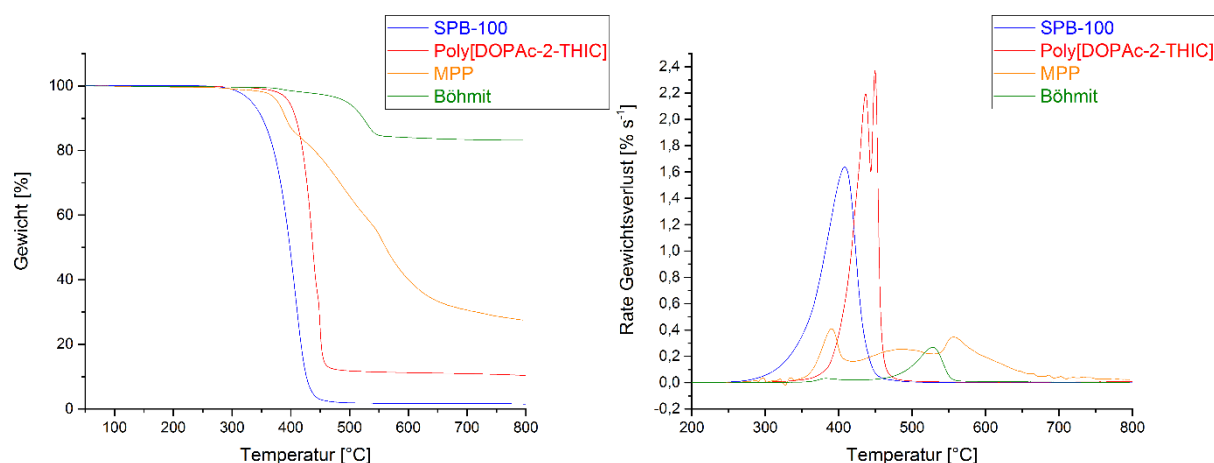


Abb. 143: TGA-Thermogramme der verwendeten Flammenschutzmittel, unter N₂ gemessen.

größeren Temperaturbereich verliert und erst im Temperaturbereich von ca. 500–550°C eine Abbaustufe zeigt. Böhmit weist mit 424°C (2 wt% Gewichtsverlust) die höchste thermische Stabilität auf. Es zersetzt sich zu Wasser und Al₂O₃. [118] Das Phosphinat Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) weist mit 376°C eine etwas geringere thermische Stabilität auf. Ein Vergleich mit den Werten der von Perret *et al.* [102] untersuchten strukturanalogen molekularen Verbindung DOPAc-3-THIC (**99**) zeigt, dass die thermische Stabilität durch die Polymerisierung deutlich erhöht wurde. Der Masseverlust von 2% tritt erst bei 377°C und somit bei etwa 84°C höherer Temperatur auf. Die Kurve der Zerfallsrate beinhaltet wie auch die entsprechende Kurve der von Perret *et al.* untersuchten molekularen Verbindung, zwei nahe beieinander gelegene Maxima (T_{PMLR}), die bei etwa 437°C und 450°C liegen und im selben Temperaturbereich auftreten. Der vorliegende Zerfallsprozess des Polymers unterscheidet sich somit nicht im Vergleich zur molekularen Verbindung.

Tabelle 34: Ergebnisse der TGA-Messungen der verwendeten Flammschutzmittel unter Stickstoff, Heizrate 10°C/min; Temperatur bei 2 wt% Gewichtsverlust (T_{d,2%}); Temperatur der maximalen Zerfallsrate T_{PMLR}.

FSM	T _{d,2%} [°C]	T _{PMLR} [°C]	Rückstand, 800°C [%]
SPB-100 (98)	313	408	2
Poly[DOPAc-2-THIC] (152)	376	437/ 450	10
DOPAc-3-THIC (99) <i>(Literatur [102])</i>	292	435/ 453	11
MPP (101)	356	391/ 557	28
Böhmit	424	528	83

Der Zerfall von MPP beginnt ab etwa 350°C und erfolgt, wie zuvor erwähnt wurde als mehrstufiger Prozess. In Abb. 37 (S. 33) sind bereits die bei MPP möglichen Teilprozesse des Abbauprozesses aufgezeigt. Die maximale Zerfallsrate ist bei etwa 390°C gegeben, gefolgt von einer fast ebenso starken Zerfallsrate bei 557°C. Bei 800°C wurde ein Rückstand von etwa 28% erhalten, d. h. es verbleibt deutlich mehr Rückstand als bei Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**). Das Phosphazene SPB-100 (**98**) weist die geringste thermische Stabilität auf, der Zerfall dieser Substanz beginnt bereits bei etwa 300°C, die maximale Zerfallsrate wird jedoch erst bei etwa 408°C erreicht. Bei 800°C wurde nur ein Rückstand von 1,5% festgestellt, somit verbleibt kaum Rückstand.

In Abb. 144 sind die Thermogramme von EP-Formulierungen zu finden, die die FSM und Synergisten einzeln (links) und in synergistischen Mischungen (rechts) enthalten. In Tabelle 35 sind die Ergebnisse der TGA-Messungen zusammengefasst.

Das reine EP-System hat eine thermische Stabilität von 320°C (2 wt% Gewichtsverlust) mit einem verbleibenden Rückstand bei 800°C von 30 wt%. Im Vergleich zu anderen EP-Harzsystemen ist dieser deutlich höher. Beispielsweise hat das DGEBA-basierten System, ebenfalls gehärtet mit DICY / Fenuron, nur einen Charanteil von 10,5 wt% [129] und das System bestehend aus DGEBA / IPDA (**12**) einen Charanteil von 9,5 wt%. [124] Dies lässt sich wie schon erwähnt damit erklären, dass ein Phenolnovolak-Epoxidharz verwendet wurde, das mehr aromatische Einheiten als DGEBA (**5**) enthält und welches aufgrund seiner höheren Funktionalität eine höhere Vernetzungsdichte nach der Härtung hat. [37, 109] Für alle EP-Systeme welche die reinen FSM oder synergistische Kombinationen enthaltenden war der Rückstand mit bis 47 wt% deutlich erhöht. Dies war lediglich für die beiden Formulierungen, die nur das Phosphazene (**98**) oder Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) enthalten nicht der Fall. Die Zugabe von Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) beeinflusste nicht die thermische Stabilität des EP-Systems, im Vergleich konnte für das System mit Böhmit eine Erhöhung um 9°C festgestellt werden. Nach Zugabe des Phosphazens (**98**) oder von MPP wurde die thermische Stabilität hingegen

um 8°C und 15°C gesenkt, dies lässt auf eine Interaktion der Flammenschutzmittel und der EP-Matrix oder ihrer Zersetzungsprodukte während der Zersetzung schließen.[100]

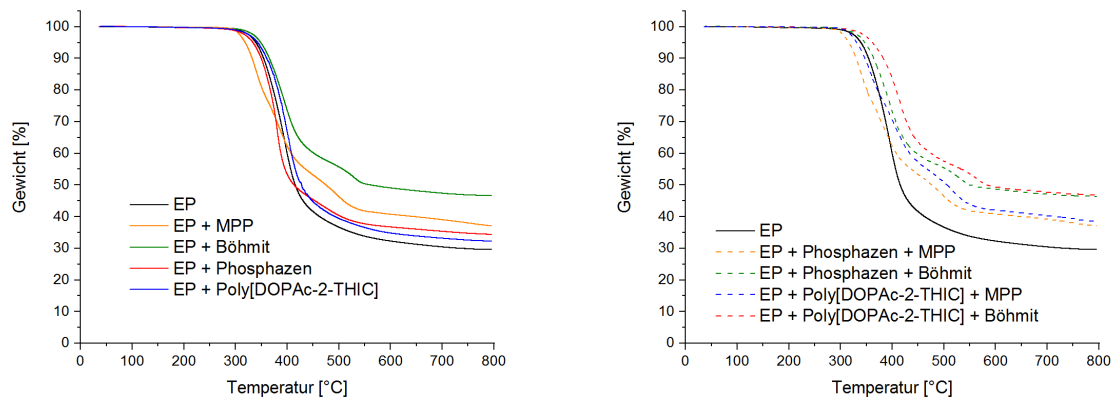


Abb. 144: TGA-Thermogramme des reinen Harzsystems D.E.N. 438 / DICY / Fenuron (EP) und unter Zugabe von FSM (links) und synergistischen Formulierungen (rechts), unter N₂ gemessen.

Für die synergistischen Formulierungen war ein vergleichbarer Trend zu beobachten. Für alle Systeme, bis auf die böhmithaltigen, war eine Erniedrigung der thermischen Stabilität um bis zu 18°C zu beobachten. Erneut führte die Zugabe von Böhmit zu einer Steigerung, im Fall des Böhmit und Poly[DOPAc-2-THIC]-haltigen Systems um bis zu 18°C. Für kein System war unter Böhmitzugabe ein deutlich höherer Rückstand als erwartet zu finden (Berechnung siehe Kapitel 5.4.3). Im Gegensatz dazu haben alle MPP-haltigen Systeme einen deutlich höheren Charanteil, als dies für ein lineares Verhalten zu erwarten wäre (Rückstand_{Theo}). Dies stellt laut Literaturangaben ein erstes Indiz für eine Wechselwirkung von FSM mit der Harzmatrix beim Zerfall dar.[100, 103, 124, 126]

Beispielsweise führten Müller *et al.* ein solches für das System DGEBE / IPDA / MPP festgestellte Verhalten auf Wechselwirkungen zwischen der Harzmatrix und MPP (101) oder dessen Zerfallsprodukten während der Zersetzung zurück.[123]

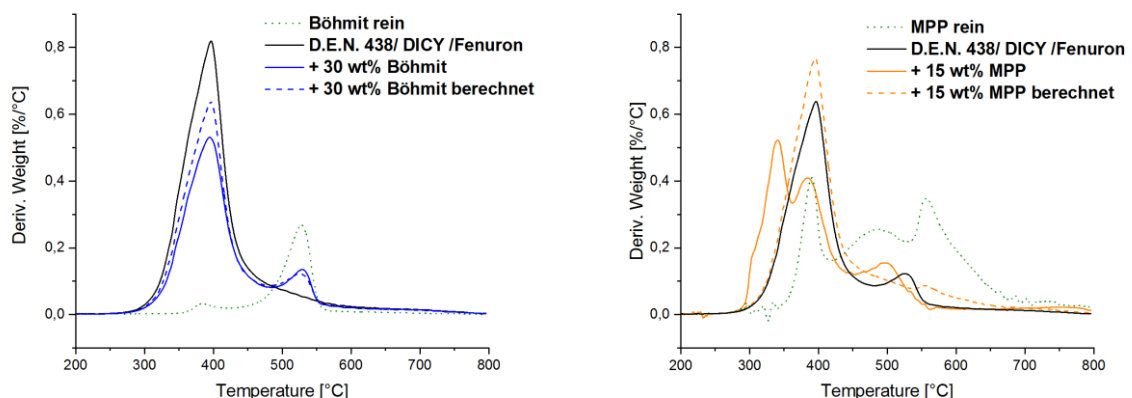


Abb. 145: Raten des Gewichtsverlustes von Proben des EP-Systems D.E.N 438 / DICY / Fenuron, die Böhmitz (links) bzw. MPP(101) (rechts) enthalten, unter N₂ gemessen; Vergleich mit den simulierten Werten für rein additives Verhalten.

Diese in der Literatur aufgeführten Erkenntnisse werden mit den hier ermittelten Daten bestätigt. In Abb. 145 rechts sind die Raten des Gewichtsverlustes von reinem MPP (101) (grün gestrichelt) und der des reinen EP-Systems ohne (schwarz) und mit MPP (101) (orange) gezeigt.

Es wird ein deutlicher Unterschied zur theoretisch erwarteten Kurve (+15 wt% MPP berechnet) erkennbar. Die Messwerte des EP-Systems mit MPP (101) (orange) zeigen eine andere Form als es gemäß der Summe beider Kurven zu erwarten wäre (orange gestrichelt). Reines MPP (101) zeigt drei Peaks für die Gewichtsverlustskurve. Nach Einbringen des MPP in die EP-Matrix sind erneut drei Peaks erkennbar, aber der Peak bei 557°C verschwindet und ein neuer taucht bei 341°C auf. Es wird somit ersichtlich, dass dieser Peak der literaturbekannten Interaktion von MPP (101) mit der EP-Matrix zuzuschreiben ist, welche für die Verringerung der thermischen Stabilität und der Erhöhung des Chars verantwortlich ist. Es ist also kein reines additives Verhalten der Kurven gegeben, sondern ihr Verlauf zeigt deutliche Wechselwirkungen zwischen der EP-Matrix und dem MPP (101).

Interessanterweise wurden diese drei Peaks bei den Untersuchungen von Müller *et al.* nicht beobachtet, [123, 124] dies hängt damit zusammen, dass ein anderes EP-Harzsystem verwendet wurde. Es wurde stattdessen ebenfalls eine Verschiebung der Zersetzung zu niedrigeren Temperaturen beobachtet.

Im Gegensatz zu diesen Erkenntnissen sind in Abb. 145, links, die Raten des Gewichtsverlustes für reines Böhmit (grün gepunktet), dem EP-System unter Zusatz von Böhmit (blaue Linie) und der berechneten Kurve (+30 wt% Böhmit berechnet, blau gestrichelt) gezeigt. Die Messkurve stimmt mit der errechneten Kurve gut überein. Dies zeigt, dass Böhmit als Füllstoff wirkt, der keinerlei Wechselwirkung während des Zerfalls mit der EP-Matrix hat. Nach dem ersten Peak der Gewichtsverlustkurve, der mit dem Zerfall der EP-Matrix korreliert, wird ein zweiter bei 532°C sichtbar, der zur Zersetzung des Böhmits ($\text{AlO}(\text{OH})$) in Al_2O_3 und Wasser gehört.

Tabelle 35: Ergebnisse der TGA-Messungen von Flammenschutzmittel enthaltenden Proben des EP-Systems D.E.N. 438 / DICY / Fenuron; unter Stickstoff gemessen, Heizrate 10°C/min; Temperatur bei 2 wt% Gewichtsverlust ($T_{d,2\%}$); Temperatur der maximalen Zerfallsrate (T_{PMLR}), (berechneter) Rückstand.

FSM	$T_{d,2\%} \pm 2$ [°C]	$T_{PMLR} \pm 2$ [°C]	Rückstand, 800°C ± 1 [%]	Rückstand _{Theo} , 800°C [%] (Berechnung siehe Abschnitt 5.4.3)
D.E.N. 438/ DICY/ Fenuron	320	397	30	-
+ SPB-100 (98)	312	381	34	29
+ 30% Böhmit	329	395/ 529	47	46
+ SPB-100 (98) + Böhmit	327	397/ 532	46	45
+ 15% MPP (101)	305	341/ 385/ 500	37	29
+ SPB-100 (98) + MPP (101)	302	340/ 383/ 497	37	29

4.4.5.2. Cone-Kalorimetrie-Untersuchungen von ausgewählten synergistischen Formulierungen

Das Brandverhalten von verschiedenen zuvor bereits mittels UL-94 untersuchten EP-Formulierungen wurde mit Hilfe der Cone-Kalorimetrie genauer untersucht. Folgende Messwerte waren von besonderem Interesse: Die Zeit bis zur Entzündung der Probe (TTI), das Maximum der Energiefreisetzungsrate (pHRR), die gesamte abgegebene Wärmemenge (THR), die effektive Energiefreisetzungsrate (EHC) und der Wert für das gebildete Kohlenmonoxid (COY).

Die Cone-Untersuchungen wurden mit Proben des EP-Systems D.E.N 438 / DICY / Fenuron durchgeführt. Als Wärmestromdichte wurden 50 kW/m^2 gewählt, dies ist ein üblicher Wert für EP-Systeme [100-102, 123, 124, 154] und auch häufig für andere Kunststoffe [136, 253].

Die bei den Cone-Kalorimeter-Versuchen erhaltenen Kurven für die Zeitabhängigkeit der Energiefreisetzungsrate (HRR) sind in Abb. 146 und Abb. 147 dargestellt sowie die aus diesen Kurven resultierenden Ergebnisse in der Tabelle 36, S. 152, zusammengefasst. Die Ergebnisse werden mit den Untersuchungen von Müller *et al.* verglichen. [124] Bei den Untersuchungen von Müller *et al.* wurde ein aus DGEBA (5) und IPDA (12) bestehendes EP-System gewählt. Es wurde bei dieser Studie ebenfalls MPP (101) und Böhmit als Synergisten eingesetzt, die allerdings nur in Kombination mit Melaminpolyzinkphosphat (MPZnP) untersucht wurden.

In Abb. 146 sind die Kurven für die Zeitabhängigkeit der HRR für die reine Probe EP-Systems D.E.N 438 / DICY / Fenuron (schwarz) sowie für Proben, welche eines der FSM Poly[DOPAc-2-THIC] (152) oder das Phosphazen SPB-100 (98) oder einen der Synergisten MPP oder Böhmit enthalten, aufgeführt.

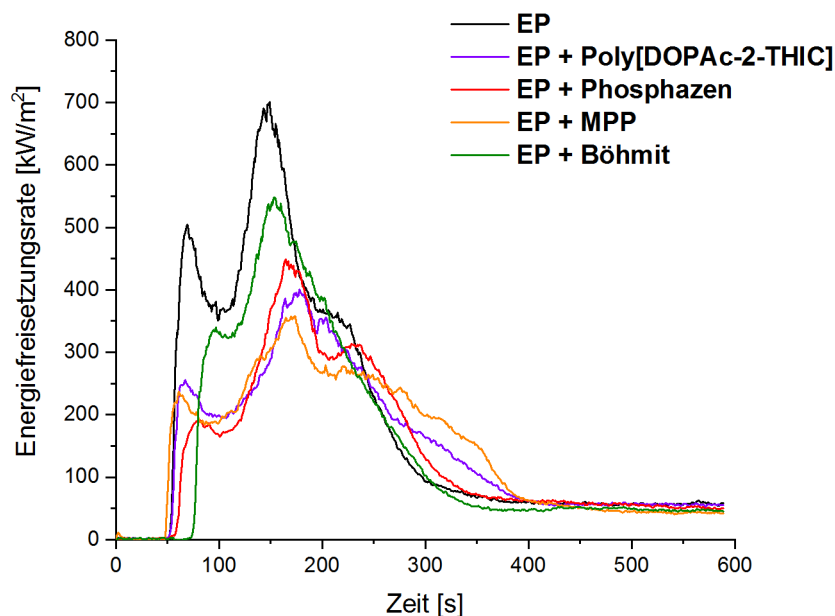


Abb. 146: Energiefreisetzungsrate (HRR) von Proben des Systems D.E.N. 438 /DICY /Fenuron (EP), welche P-basierte Flammenschutzmittel enthalten; 13,81 wt% Poly[DOPAc-2-THIC] (152) / 1 wt% P, 10,80 wt% Phosphazen (98) / 1,4 wt% P, 15,00 wt% MPP (101), 30,00 wt% Böhmit (AlO(OH)); externer Wärmestrom von 50 kW/m^2 .

Für die reine EP-Probe wurden eine THR von 110 MJ/m² sowie eine PHRR von 681 kW/m² erhalten. Bei der Kurve der reinen EP-Probe fällt sofort auf, dass zwei Maxima vorhanden sind, wobei das erste und kleinere nach 51 s auftritt, also kurz nach der Entzündung des Materials, und das zweite erst nach 153 s erreicht wird. Nach dem ersten Maximum, bei dem etwa 500 kW/m² erreicht werden, fällt der HRR-Wert um mehr als 100 kW/m² stark ab und erreicht nach etwa 100 s ein Minimum, woraufhin er kurz danach erneut stark ansteigt und über 700 kW/m² erreicht, gefolgt von einem lang anhaltenden Abschnitt niedriger Intensität. Dieser Kurvenverlauf wurde von Schartel *et al.* als typische Eigenschaft von stark aschebildenden Proben beschrieben.[256]

Die Erklärung für dieses Verhalten liefern die TGA-Messungen des reinen Materials, welche zeigen, dass es stark zur Aschebildung neigt, d. h. es verbleibt ohne Zusatz von FSM bei 800°C ein Ascherückstand von 30%, siehe Abb. 144, S. 147. Es kommt somit nach dem Entzünden des Materials zur Bildung einer schützenden Ascheschicht, die HRR wird gesenkt (Peak 1). Da der Probe kontinuierlich weitere Energie zur Verfügung gestellt wird, wird diese schließlich zerstört, sodass das Polymer nicht weiter geschützt wird und sich weiter zersetzt, dies beschleunigt den Verbrennungsprozess und führt zur Entstehung des zweiten größeren Maximums. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei anderen Formulierungen, beispielsweise von solchen, die von Le Bras und Bourbigot *et al.* untersucht worden waren, gefunden.[3, 289]

Für alle untersuchten Systeme wurde die pHRR um bis zu 55 % gesenkt, ohne dass die Form der HRR-Kurve deutlich verändert wurde. Für alle MPP-haltigen Proben wurde die TTI um bis zu 6 s erniedrigt, wohingegen die durch das Einbringen von Böhmit durchgehend um 20 s gesteigert wurde.

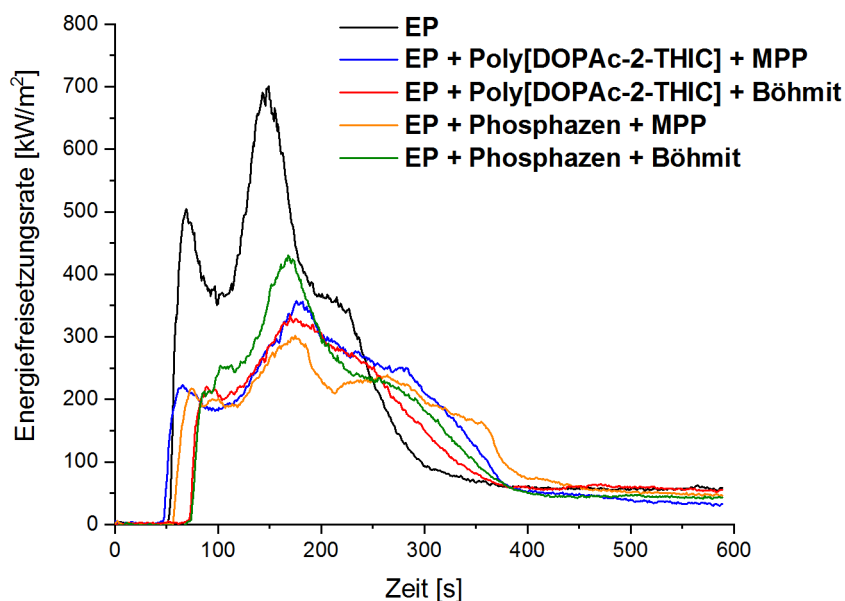


Abb. 147: Energiefreisetzungsrate (HRR) von Proben des Systems D.E.N. 438 /DICY /Fenuron (EP), welche P-basierte Flammenschutzmittel mit Synergisten enthalten; 17,76 wt% Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) + MPP (**101**) / 0,2 wt% P, 41,05 wt% Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) + Böhmit / 0,8 wt% P, 16,54 wt% Phosphazen (**98**) + MPP (**101**) / 0,2 wt% P, 33,08 wt% Phosphazen (**98**) + Böhmit / 0,4 wt% P; externer Wärmestrom von 50 kW/m².

Dieses Verhalten für Böhmit ist z.B. von anderen Proben, welche Metallhydroxiden wie ATH enthalten, literaturbekannt und wurde mehreren Prozessen zugeschrieben, die hier ebenfalls ablaufen:[3, 290] Zunächst zerfällt das Metallhydroxid, in dem hier untersuchten Fall Böhmit

(AlO(OH)), unter Wasserbildung zu Al_2O_3 , siehe auch Kapitel 3.3.2, ab S. 23. Hierdurch werden die brennbaren Gase verdünnt, die Entzündung wird herausgezögert. Dieser endotherme Zerfall senkt die Substrattemperatur ab, sodass die TTI sich erhöht. Wie zu erwarten war, werden die Werte für EHC und COY durch die Böhmit-Zugabe nur minimal abgesenkt, da Methallhydroxide keinen Einfluss auf die Radikalreaktionen in der Gasphase haben und somit den Brandprozess nicht beeinflussen. Interessanterweise ist bei den von Müller *et al.*[123, 124] gewählten EP-Systemen keine Erhöhung der TTI erkennbar, obwohl die anderen Änderungen der Messwerte für Böhmit in analoger Weise erfolgten. Die ausbleibende TTI-Erhöhung bei dem von Müller *et al.* untersuchten System DGEBA / IPDA ist zum einen durch die 10% geringere Konzentration an Böhmit bedingt und zum anderen durch die deutlich geringere Neigung Asche zu bilden verursacht. Im Gegensatz zum D.E.N. 438-System führt dies zudem zum brennenden Abtropfen während der UL-94-Messungen. Daher kann Böhmit länger in dem hier untersuchten EP-System die Harzmatrix schützen, ohne in einem sich zersetzenden und verflüssigendem Polymer abzusinken.

Die Zugabe von 15% MPP (**101**) verringert die PHRR um 46%, die THR aber lediglich um 22%. Zudem wurde bei allen MPP (**101**) enthaltenden Proben eine geringe Verkürzung der TTI sowie eine Verminderung der EHC um 13%, bei geringer Steigerung des COY-Wertes festgestellt. Diese Beeinflussung des Brandverhaltens lässt sich mit den bereits in Abschnitt 3.3.5 ab S. 33 ausführlich beschriebenen hauptsächlich in der Festphase wirkenden Mechanismen von MPP (**101**) erklären. Demnach beruht die Wirkung von MPP (**101**) hauptsächlich auf der Bildung einer schützenden Ascheschicht, welche die Verbrennung des Materials hinauszögert, was sich in einer deutlichen Verbreiterung der HRR-Kurve zu größeren Zeiten zeigt. Die geringfügige Verminderung des COY-Wertes lässt sich mit der Verdünnung der Gasphase durch gebildete inerte Gase wie NH_3 erklären. Dies stimmt mit den in der Literatur aufgeführten Erkenntnissen und Ergebnissen von Müller *et al.* überein.[199, 209, 210]

Bei Zugabe von SPB-100 (**98**) oder Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) wird die PHRR durch beide FSM um jeweils etwa ein Drittel gesenkt und die THR um mehr als 20% vermindert. Zudem ergaben die Cone-Untersuchungen, dass die TTI durch die FSM-Zugabe kaum beeinflusst wird, d. h. das Material entzündete sich nach der gleichen Zeit. Besonders aussagekräftig ist die Verminderung der EHC um jeweils etwa 25%. Für das molekulare DOPAc-3-THIC (**99**) ist bereits bekannt, dass es aufgrund seiner DOPO-Einheiten eine starke Flammenschutz-Wirkung in der Gasphase ausübt, welche abhängig von der Art des EP-Systems durch eine Festphasenwirkung ergänzt wird.[100-102, 144] Zwar trägt SPB-100 (**98**) keine DOPO-Einheiten, doch ist seine Wirkungsweise mit der des hier untersuchten Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) vergleichbar, d. h. beide behindern die Radikalreaktionen in der Gasphase. Dies wird zudem durch die erhöhten Kohlenmonoxid-Werte (COY) bekräftigt, was einen unvollständigen Verbrennungsprozess bestätigt.[256] Interessant ist, dass die Phosphorkonzentration der SPB-100 (**98**) enthaltenden Proben mit 1,4 wt% P um 0,4 wt% P (40%) höher ist, sich jedoch beide Materialien in den Cone-Messwerten nicht sonderlich voneinander unterscheiden.

Abb. 146 zeigt die Kurven der Energiefreisetzungsraten (HRR) von EP-Proben des untersuchten EP-Systems, welche bei Zusatz von Böhmit erhalten wurden. Die Cone-Untersuchungen ergaben, dass bei alleiniger Zugabe von 30% Böhmit die PHRR lediglich um 20% sinkt und somit deutlich weniger verringert wird als bei den Proben mit SPB-100 (**98**) bzw. Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**). Jedoch wird die THR gleich stark gesenkt wie durch die phosphorhaltigen FSM, also ebenfalls um 20%. Des Weiteren ergaben die Cone-Untersuchungen, dass sich durch die zusätzliche Zugabe von SPB-100 (**98**), (0,4 wt% P) bzw. Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) (0,8 wt% P) das Brandverhalten ändert. Es wurde festgestellt, dass die beiden FSM die HRR um 36% bzw. 53% senken und die THR um 29%, bzw. 33% vermindern. Im Gegensatz zur Probe, die ausschließlich Böhmit enthielt, wurde auch eine deutliche Verringerung der EHC um 18% bzw. 25% festgestellt sowie ein Anstieg des Kohlenmonoxidwertes COY, dies beides wird durch die Gasphasenaktivität beider Verbindungen hervorgerufen.

Bei zusätzlicher Zugabe von MPP (**101**) zu SPB-100 (**98**) und Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**), Abb. 147, jeweils entsprechend einem Phosphorgehalt von 0,2 %, wurde eine Abnahme der PHRR um 55 % und 50% festgestellt, dies entspricht der stärksten bzw. drittstärksten PHRR-Verringerung von allen untersuchten Systemen. Durch die geringe Konzentration an zugegebenen P-haltigen FSM wurde der EHC-Wert zwar nur geringfügig gesenkt, aber bei gesteigertem COY-Wert. Dies zeigt erneut deutlich die Gasphasenaktivität der beiden Verbindungen. Allerdings liegen die THR-Werte höher als bei den Mischungen mit Böhmit, was mit der Verdünnung der Matrix durch Böhmit zu erklären ist, das in doppelt so großer Konzentration als MPP (**101**) eingesetzt worden ist. Zudem wird für die Umwandlung von AlO(OH)) zu Al₂O₃ Energie konsumiert und Wasser gebildet.

Tabelle 36:Zusammenfassung der mittels Cone-Messung ermittelten Werte.

FSM	UL-94 Bewertung (4 mm)	TTI [s] ± 2	pHRR [kW/m²] ± 4%	THR [MJ/m²] ± 2 %	EHC [MJ/kg] ± 1 %	COY [kg/kg] ± 0,001
-	n.b.	51	682	110	22.1	0.0710
MPP (101)	V-1	45	370	86	19.5	0.0854
Böhmit	V-1	69	535	88	21.0	0.0710
Poly[DOPAc-2-THIC] (152), 1 wt% P	V-0	52	426	86	18.1	0.1340
SPB-100 (98), 1,4 wt% P	V-0	50	466	80	17.5	0.1240
Poly[DOPAc-2-THIC] (152), 0,2 wt% P	V-0	48	341	85	18.9	0.0892
+ MPP (101)						
Poly[DOPAc-2-THIC] (152), 0,8wt% P + Böhmit	V-0	71	319	74	16.7	0.1027
SPB-100 (98), 0,2 wt% P + MPP (101)	V-0	50	310	82	18.4	0.0930
SPB-100 (98), 0,4 wt% P + Böhmit	V-0	66	435	79	18.1	0.0986

4.4.5.3. Untersuchung der verbliebenen Rückstände mittels Rasterelektronenmikroskopie

Abb. 148 beinhaltet Bilder von verbliebenen Brandrückständen nach den Cone-Messungen ausgewählter Proben des EP-Systems D.E.N 438 / DICY / Fenuron. Die Rückstände der Proben mit synergistischen Mischungen sind nicht abgebildet, da sie stark den Rückständen nur MPP (**101**) und Böhmit enthaltender Proben ähneln. Beim Reinharz war bereits mittels TGA-Messungen eine hohe Charmenge von 30 % festgestellt worden (siehe Tabelle 35 auf S. 148). Dieser Befund spiegelt sich auch bei den nach den Cone-Versuchen erhaltenen Charrückständen wider, von denen jeweils eine große Menge nach den Messungen verblieb. Sie sind recht formstabil und lassen sich nur durch

Kraftaufwand zerdrücken. Alle Proben mit und ohne Zusätze zeigten ein nur leichtes intumeszentes Verhalten, d. h. der Char ist etwas aufgebläht, innen aber zumeist hohl.

Die Untersuchung des Chars des reinen EP-Systems ergab, dass dieser aus wenigen größeren zusammenhängenden Segmenten besteht. Er sieht stark porig und lose aus und seine Oberfläche ist uneben. Bei Zugabe von Böhmit wurde ein Ascherückstand erhalten, welcher hinsichtlich seiner Struktur dem des Reinharzes ähnelt. Im Gegensatz zu letzterem ist er aber mit einer homogenen weißen Ascheschicht überzogen, die nur die Böhmit enthaltende Proben zeigten, da sie aus Al_2O_3 besteht. Wurde hingegen MPP (101) hinzugegeben, ändert sich das Bild deutlich. Der in diesem Fall erhaltene Char ist in viele kleinere Fragmente zerfallen (etwa 1,5 X 1,5 cm), deren Oberflächen deutlich weniger porös ist. Im Gegensatz zu den Untersuchungsergebnissen von Müller et al. (DGEBA, IPDA + 20% MPP), [141] zeigte das hier untersuchte EP-System bei 15% MPP-Zugabe kein ausgeprägtes intumeszentes Verhalten. Dieser Befund lässt sich mit der höheren T_g des D.E.N. 438 / DICY / Fenuron-Systems, seiner größeren Vernetzungsdichte und der größeren Menge an verbleibenden

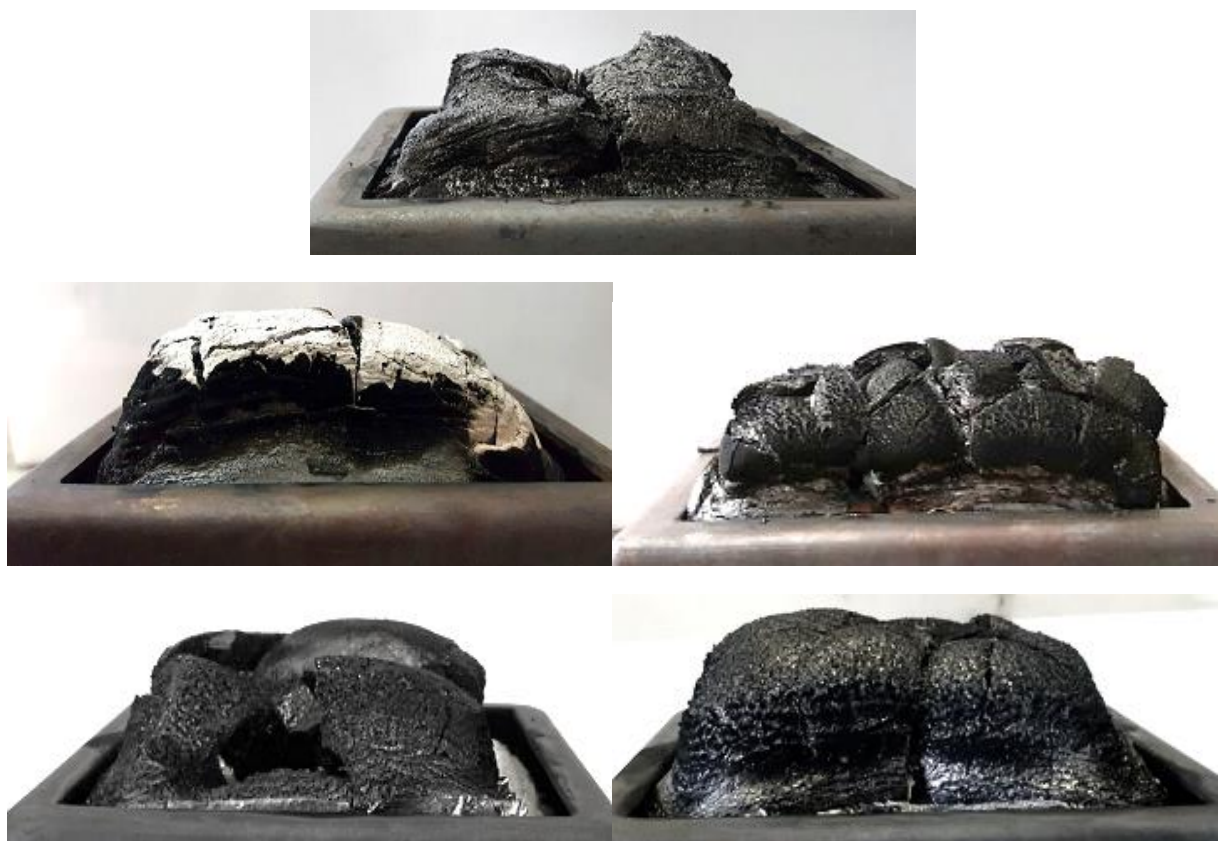


Abb. 148: Brandrückstände nach den Cone-Messungen der reinen EP-Probe (oben) sowie der EP-Proben mit MPP (101) (Mitte links), Böhmit (Mitte rechts), Poly[DOPAc-2-THIC] (152) (unten links) bzw. SPB-100 (98) (unten rechts).

Char erklären. Der Char ist recht stabil, zusammenhängend und fest, so dass die intumeszenten Eigenschaften unterdrückt werden. Die SPB-100 (98) bzw. Poly[DOPAc-2-THIC] (152) enthaltenden Proben zeigten einen ähnlich Aussehenden Char. Er besteht jeweils aus größeren Fragmenten, die einen hohlen Innenraum umgeben. Die Oberfläche sieht ebenfalls rau aus.

Um ein besseres Verständnis für die Charstrukturen und eine tiefere Einsicht in die bei der Verbrennung ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurden der nach den Cone-Messungen der verschiedenen Proben erhaltene Char jeweils mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht. In Abb. 149 sind die REM-Aufnahmen der Brandrückstände des reinen EP- Systems zu sehen. Es ist ein zusammenhängendes, dreidimensionales Netzwerk zu erkennen (linkes

Übersichtsbild). Diese zusammenhängende Struktur erklärt auch, warum der Char relativ stabil ist. Bei der näheren Betrachtung (rechts) wird aber deutlich, dass der Char jedoch große Lücken und Freiräume enthält, und außerdem sind Risse erkennbar, welche nach oder beim Abkühlen entstanden sind.

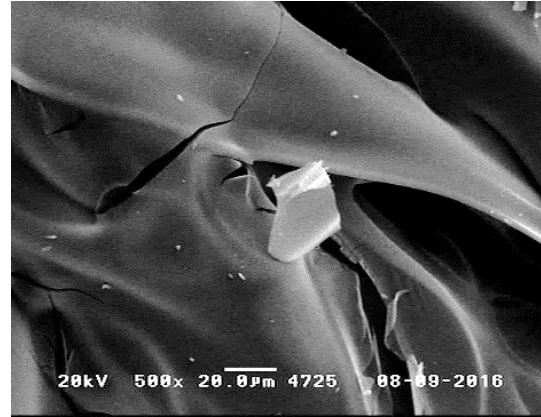
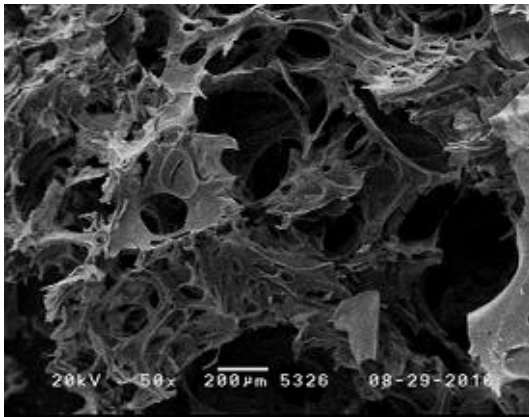


Abb. 149: REM-Bilder der Brandrückstände nach der Cone-Messung, reine EP-Probe.

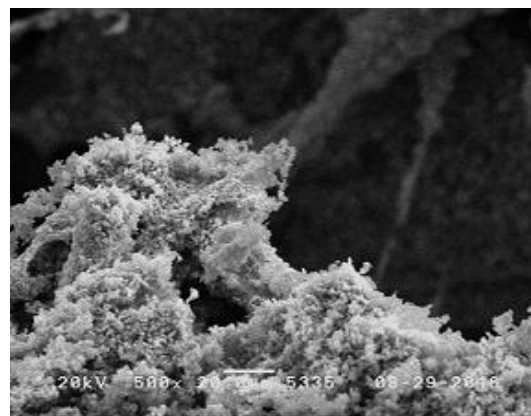
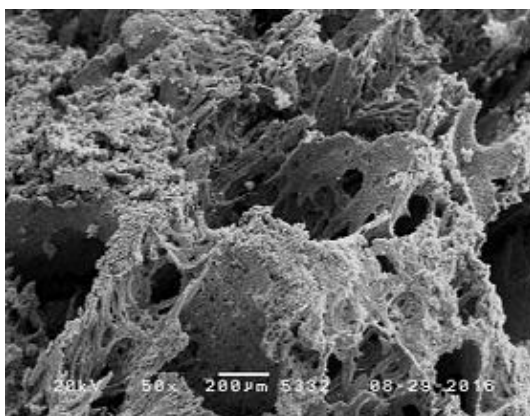
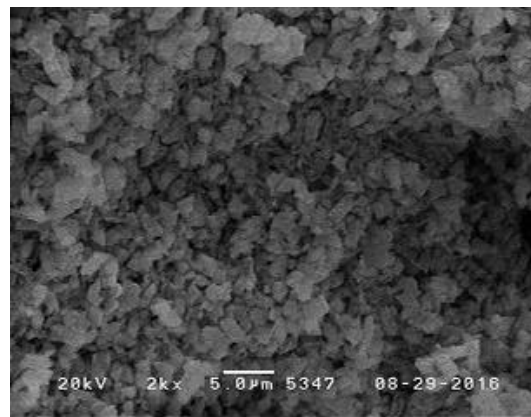
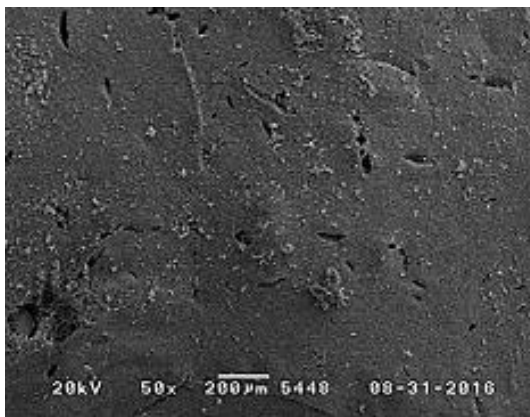


Abb. 150: REM-Bilder des nach der Cone-Messung verbliebenen Brandrückstands, einer EP-Probe mit Böhmit. Oben links: Übersichtsbild; unten links: Übersichtsbild nach Entfernung der weißen Ascheschicht; oben rechts: Nahaufnahme der weißen Ascheschicht; unten rechts: Nahaufnahme nach der Entfernung der weißen Ascheschicht.

Abb. 150 zeigt die REM-Aufnahmen des Brandrückstands des Böhmit enthaltenden EP-Systems. Links oben ist eine Übersichtsaufnahme der weißen Ascheschicht zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Schicht bis auf kleinere Spalten vollständig homogen, eben und geschlossen ist. Bei weiterer Vergrößerung (Bild rechts oben) sind einzelne plättchenförmige Strukturen deutlich zu erkennen. Bei Vergleich mit der REM-Aufnahme des Rückstandes von reinem Böhmit (siehe Abb. 24, S. 23) wird deutlich, dass es sich bei dieser Schicht ebenfalls um Al_2O_3 handelt, das aufgrund der hohen Temperaturen aus dem Böhmit durch Wasserabspaltung entstanden ist. Trotz dieses Prozesses ist die Form der Blättchen erhalten geblieben. Aufgrund der relativ hohen Dicke dieser nur aus Al_2O_3 bestehenden oberen Schicht ($\sim 1\text{ mm}$) ist erkennbar, dass zu Beginn der Cone-Messung die EP-Matrix vollständig verbrannt wurde und nur der anorganische Anteil verblieb. Dieser Prozess fand solange statt bis die Schicht dick genug ist um das darunterliegende Material zu schützen. Nach dem Entfernen dieser Schicht traten ähnliche Strukturen zu Tage, wie sie bereits bei dem reinen EP-System festgestellt worden sind (unten links). Bei weiterer Vergrößerung (unten rechts) ist zu sehen, dass die Wände der dreidimensionalen Charmatrix ebenfalls mit einer Schicht aus Al_2O_3 bedeckt sind. Somit ist erkennbar, dass die Struktur des Chars nicht stark beeinflusst wird, was erklärt, dass die Charmenge nur entsprechend dem theoretisch errechneten Wert erhöht wird (Tabelle 35, S. 148).

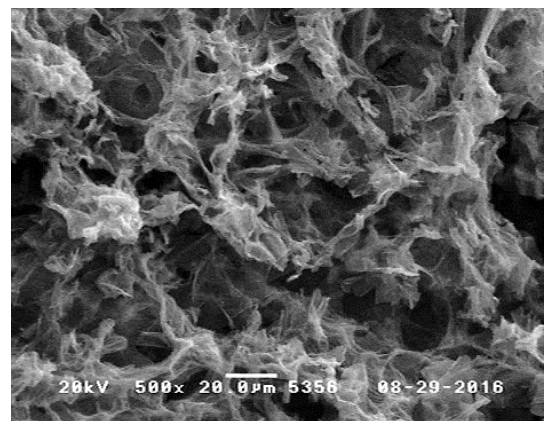
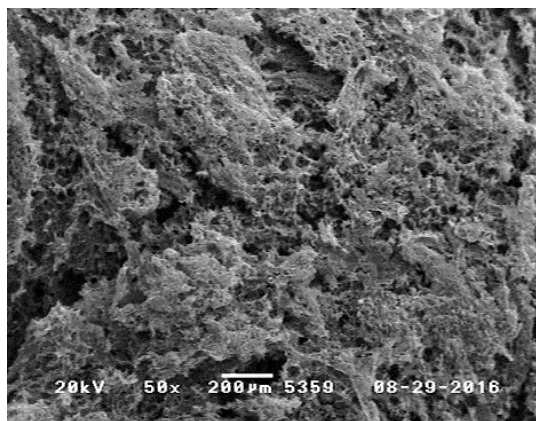


Abb. 151: REM-Aufnahmen des nach der Cone-Messung der MPP-haltigen EP-Probe erhaltenen Brandrückstands.

Abb. 151 zeigt die REM-Aufnahmen der Brandrückstände der MPP-haltigen EP-Proben. Die Aufnahmen zeigen, dass durch die MPP-Zugabe die Struktur des Chars stark beeinflusst wird. In der Übersichtsaufnahme ist bereits deutlich erkennbar, dass die Hohlräume gefüllt worden sind. Zudem

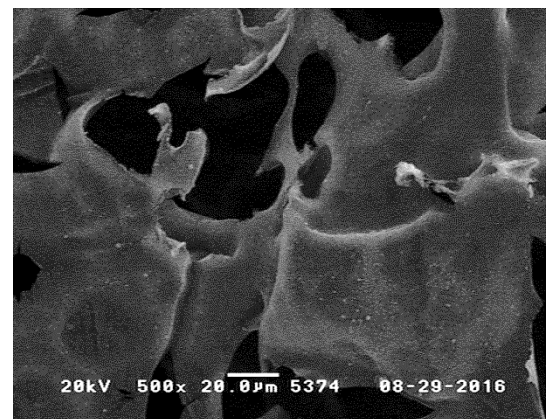
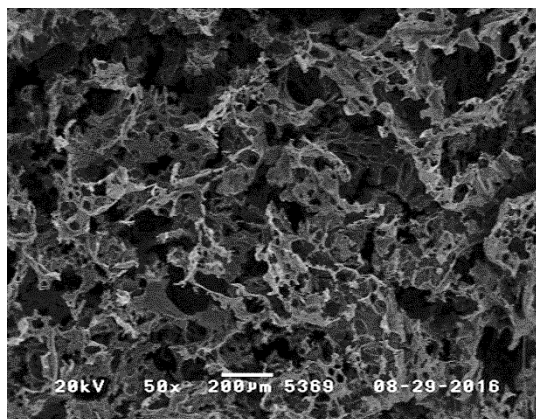


Abb. 152: REM-Aufnahmen des nach der Cone-Messung verbliebenen Brandrückstands einer EP-Probe mit Poly[DOPAC-2-THIC] (152).

hat der Char eine raue, zerklüftete Oberfläche. Die Nahaufnahme zeigt feine Strukturen, welche die Hohlräume ausgefüllt haben. Hier wird eine Wechselwirkung des FSM MPP (**101**) mit dem EP-Harz bei der Verbrennung deutlich, was die vorher gewonnenen Erkenntnissen (TGA) bestätigt.

In Abb. 152 sind die REM-Aufnahmen des Brandrückstands einer Poly[DOPAc-2-THIC]-haltigen EP-Probe dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Char im Vergleich zur Reinharzprobe eine gleichmäßigere Struktur hat. Jedoch sind auch in diesem Fall Hohlräume vorhanden. In der Nahaufnahme ist zu erkennen, dass die dünnwandigen Strukturelemente, aus denen der poröse Char besteht, im Gegensatz zu den entsprechenden Strukturelementen des Chars der Reinharzproben, keine glatten Oberflächen haben. Sie sind mit kugelförmigen Partikeln überzogen, deren Größe 0,2-2 μm beträgt.

Wenn dem Epoxidharzsystem außer Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) auch MPP (**101**) hinzugesetzt wurde, kam es, wie bei alleinigem MPP-Zusatz, zur starken Veränderung der Charstruktur. In Abb. 153 sind schichtartige Teilstrukturen zu erkennen, welche stapelartig übereinanderliegen, wobei die

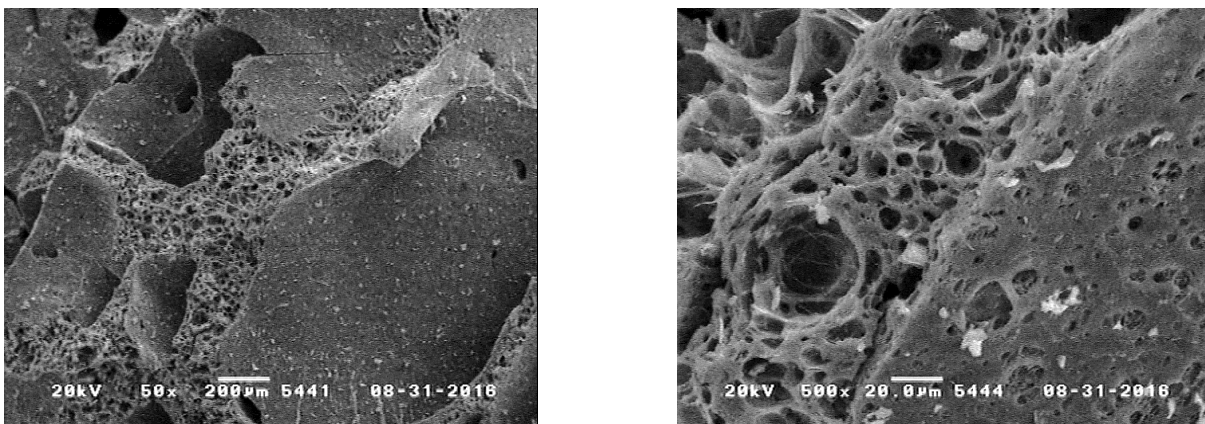


Abb. 153: REM-Untersuchungen der Brandrückstände nach der Cone-Messung, EP-Probe mit Poly[DOPAc-2-THIC] (**152**) und MPP (**101**).

einzelnen, miteinander verbundenen Schichten aus einem wabenförmigen Material bestehen und mit einer Haut überzogen sind, die kleine Poren aufweist, deren Größe im Bereich von 2-5 μm liegt. Die kugelförmigen Partikel, die bei der alleinigen Poly[DOPAc-2-THIC]-Zugabe aufgetreten waren, sind nicht vorhanden. Die REM-Aufnahmen der weiteren mittels Cone untersuchten Proben sind nicht

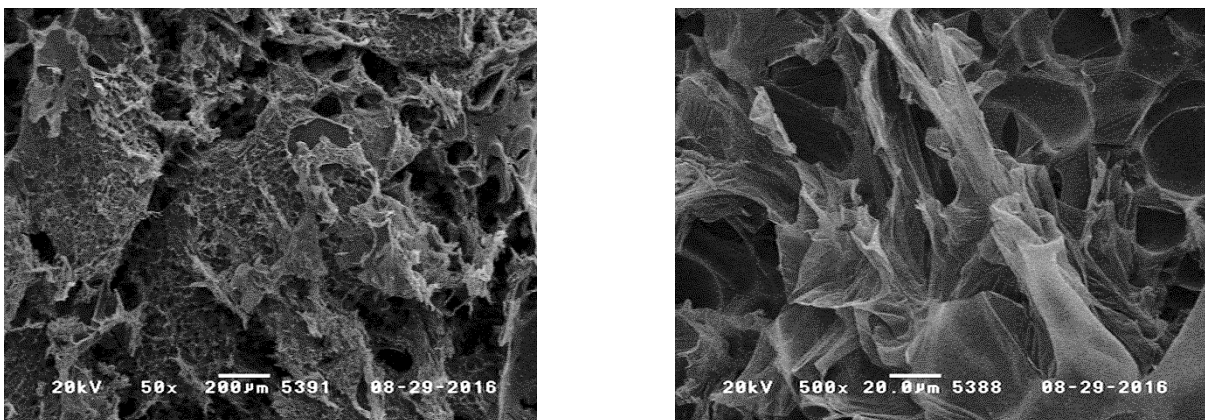


Abb. 154: REM-Aufnahmen des nach der Cone-Messung verbliebenen Brandrückstands, einer EP-Probe mit SPB-100 (**98**).

dargestellt, da sie denen stark ähneln, die nur MPP (**101**) oder Böhmit enthalten.

Abb. 154 zeigt die REM-Aufnahmen des Brandrückstands einer EP-Probe, welche SPB-100 (**98**) enthielt. Es ist im Vergleich zur Reinharzprobe ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Es sind nicht mehr so große Hohlräume erkennbar. In der Nahaufnahme wird zudem sichtbar, dass die Strukturen deutlich feiner geworden sind, aber nicht so fein wie beim Zusatz von MPP (**101**). Somit greift das FSM in die Charstruktur ein. Es bleibt etwa 5% mehr Char übrig, als dies theoretisch der Fall sein müsste. SPB-100 (**98**) zeigt somit kein reines additives Verhalten wie Böhmit, sondern beeinflusst die Pyrolyse der EP-Matrix, obwohl seine Hauptwirkung in der Gasphase liegt.

4.5. Zusammenfassung zu den Flammenschutzuntersuchungen an EP-Systemen

Im zweiten Teil dieser Arbeit lag ein besonderer Fokus auf der Synthese neuer FSM, ihrer synergistischen Anwendung in ausgewählten EP-Systemen und den vorliegenden Wirkungsmechanismen.

Zunächst wurde ein kommerziell erhältliches, phenolisches oligomeres FSM, das auf 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und Salicylaldehyd basiert, modifiziert. Die OH-Gruppen wurden mittels Atherton-Todd-Reaktion bzw. nukleophiler Substitution mit den phosphorhaltigen Verbindungen DOPO sowie 2-Chloro-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid phosphoryliert und so neue oligomere FSM mit höherem Phosphorgehalt erzeugt.

Es wurden zudem mehrere molekulare Analoga, die auf Salicylaldehyd und Phosphorylchloriden basieren, synthetisiert und strukturell charakterisiert. Des Weiteren wurde an ein trifunktionelles Acrylat, welches auf 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THIC) basiert, mittels Phospha-Michael-Addition 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) und/oder Dimethylphosphit (DMP) partiell addiert. Das noch durchschnittlich eine Acrylatgruppe je Molekül aufweisende Zwischenprodukt wurde radikalisch polymerisiert. Auf diese Weise wurden drei neue thermoplastische und somit im EP-Harz lösliche FSM, Poly[DOPAc-2-THIC], Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] und Poly[DMPAc-2-THIC], erzeugt. Im Vergleich zum literaturbekannten molekularen Analogon, DOPAc-3-THIC, hat Poly[DOPAc-2-THIC] eine um 84°C höhere thermische Stabilität (2 wt% Gewichtsverlust bei 376°C, TGA).

Die flammhemmende Wirkung und der Einfluss auf die T_g und die Bruchzähigkeit des Injektionssystems RTM 6 wurde untersucht. Es wurde festgestellt, dass die DMP-funktionalisierten THIC-Acrylat-Polymere als Nachvernetzungsmodifizierer wirken und die T_g (DSC) von 224°C auf 240°C bzw. 248°C erhöhen, bei kaum veränderter Bruchzähigkeit.

Zudem wurde der Einfluss von neuen und etablierten FSM sowie synergistischen FSM-Mischungen auf das Brandverhalten zweier EP-Systeme untersucht, welche auch für Leiterplattenanwendungen (PCB) von Bedeutung sind: Ein auf DGEBA-basiertes und ein auf einem Phenolnovolak-Epoxidharz (D.E.N. 438) basiertes Epoxidharzsystem, jeweils mit Dicyandiamid und Fenuron gehärtet. Zunächst wurden die minimalen Phosphorkonzentrationen zum Erreichen der V-0-Klassifizierung im UL-94-V-Test bestimmt. Hierbei wurde in Übereinstimmung mit Literaturangaben festgestellt, dass eher gasphasenaktive FSM einen besseren flammhemmenden Effekt in hochvernetzten, mehr aromatische Einheiten enthaltenden und damit mehr Verbrennungs- bzw. Pyrolyserückstand (Char) bildenden EP-Systemen hervorrufen (Phenolnovolak-Epoxidharz-System). Im Vergleich dazu bilden DGEBA-basierte, weniger aromatische Einheiten enthaltende EP-Systeme deutlich weniger Char, weshalb dort FSM die beste Wirkung zeigten, welche die Char-Menge durch eine Festphasenaktivität erhöhen. Anschließend wurde untersucht, inwieweit die Wirkungsweise der FSM durch den Zusatz der beiden Synergisten Melaminpolyphosphat (MPP) und Aluminiumoxidhydroxid (Böhmit) beeinflusst wird. Generell wurde durch ihre Zugabe ein Absinken der T_g (DSC) des Endsystems verhindert. Außerdem konnte durch die Zugabe der anorganischen Synergisten die Menge an phosphororganischen FSM verringert werden, so dass hocheffiziente synergistische FSM-Systeme resultieren. Für das D.E.N. 438-basierte System konnte bei 15 wt% MPP die Zugabe des phosphororganischen FSM bis auf eine Menge verringert werden, die 0,2 wt% P entspricht. TGA-Untersuchungen zeigten, dass MPP während des Zerfalls des Systems mit der EP-Matrix interagiert und deren Pyrolysemechanismus beeinflusst. Untersuchungen mittels Cone-Kalorimetrie gaben einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise der neuen FSM und der Referenz-FSM, sowohl bei alleiniger Zugabe als auch in Mischung mit MPP und Böhmit. Dies wurde durch REM-Aufnahmen des verbliebenen Chars ergänzt, welche zeigten, dass die hohe Effektivität der synergistischen FSM-Systeme aus der Bildung eines dichten Verbrennungsrückstandes in Kombination mit gasphasenaktiven FSM resultiert.

5. Experimenteller Teil

5.1. Verwendete Reagenzien und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, von kommerziellen Quellen bezogen (Sigma Aldrich und VWR) und wie erhalten eingesetzt oder bei feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen zuvor über Molsieb oder bei geeigneten Temperaturen im Ofen getrocknet. Es wurde ausschließlich mit Amylen stabilisiertes Chloroform verwendet, da das ansonsten zur Stabilisierung eingesetzte Ethanol beispielsweise in der Atherton-Todd-Reaktion mitreagieren kann.[142]

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die folgenden aufgelisteten zur Verfügung gestellten Epoxidharze, Zähmodifizier und FSM verwendet, siehe Tabelle 37 - Tabelle 39:

Verwendete Epoxidharze

Tabelle 37: Bei den Versuchen eingesetzte zur Verfügung gestellte / erworbene EP-Harze.

Verwendete Bezeichnung	Zusammensetzung	Anzahl Oxirangruppen	Produktname	Hersteller
Standard DGEBA	Bisphenol-A-diglycidylether	2	Baxxores® ER 2200	BASF SE
Dest. DGEBA	Molekularer (destillierter) Bisphenol-A-diglycidylether	2	Epilox® A17-01	Leuna Harze
D.E.N. 438	Phenolnovolak-Epoxidharz	3,6	D.E.N. 438™	DOW (jetzt Olin)
EXA-7250	Glycidiertes Kondensationsprodukt von Phenol mit Salicylaldehyd	3,5	EPICLON® EXA-7250	DIC Corporation
HP 4700	Basierend auf Naphthalin	4	EPICLON® HP 4700	DIC Corporation
XB-4399-3	Glycidiertes 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan	4	Resin XB-4399-3	Huntsman
RTM 6	1K-System (TGMDA, M-MIPA, M-DEA)[36]	-	HexFlow® RTM 6	Hexcel

Verwendete Zähmodifizier

Tabelle 38: Bei den Versuchen eingesetzte zur Verfügung gestellte Zähmodifizier.

Verwendete Bezeichnung	Zusammensetzung	Produktname	Hersteller
PolyTHF	Poly THF mit M = 2.000 g/mol	PolyTHF® 2000	BASF SE
Silikonpartikel	Kern-Schale-Partikel mit einem elastomeren Silikonkern und einer reaktiven Schale [198] (0,1 – 3 µm), 40 wt% Partikelanteil (DGEBA Masterbatch)	Albidur® EP 2240 A	Evonik Hanse GmbH
Triblockcopolymer	Acrylisches Triblock Copolymer	Nanostrength® M-52	Arkema
Diblockcopolymer	Diblockcopolymer	Fortegra™ 100	DOW (jetzt Olin)
Kern-Schale-Partikel	Kern-Schale-Partikel (CSR), 25 wt% Partikelanteil (DGEBA Masterbatch)	Kane Ace® MX 125	Kaneka
PEI	Hochleistungsthermoplast PEI	ULTEM™ RESIN 1000	Sabir

Verwendete Flammenschutzmittel

Tabelle 39: Bei den Versuchen eingesetzte zur Verfügung gestellte FSM.

Verwendete Bezeichnung	Zusammensetzung	P-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]	Produktname	Hersteller
HFC-X	Salicylaldehyd-DOPO-Oligomer, reaktiv	10,4	0	Epiclon HFC-X	DIC Corporation
SPB-100	Phenoxyphosphazene Oligomer	13,4	6,1	SPB®-100	Otsuka Chemicals
FP-110	Phenoxyphosphazene Oligomer	13,4	6,1	Rabitle® FP-110	FUSHIMI Pharmaceutical Co., Ltd.
MPP	Melaminpolyphosphat	13,8	37,5	Melapur® 200	BASF SE
Böhmit	AlO(OH)	-	-	APYRAL® AOH	Nabaltec

Die multifunktionellen Acrylate CN 890 und THIC (SR 368) wurden von Sartomer (Arkema Gruppe) zur Verfügung gestellt.

5.2. Synthesevorschriften

Soweit nicht anders angegeben wurden alle eingesetzten Glasgeräte vor der Verwendung im Vakuum ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült, um ein inertes Arbeiten zu gewährleisten. Im Anschluss wurden die Synthesen unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

5.2.1. Zinkkomplexe

Durch die Komplexierung von IPDA (**12**) und 1,2-DC (**122**) mit Zinkneodecanoat (ZnNeo_2) wurden die zwei Komplexe $\text{Zn}(\text{Neo})_2(1,2\text{-DC})_1$ sowie $\text{Zn}(\text{Neo})_2(\text{IPDA})_1$ erhalten.

Synthese von $\text{Zn}(\text{Neo})_2(1,2\text{-DC})_1$

In einem 100 ml-Schlenkkolben mit Innenthermometer und Magnetrührer wurden 5 g (12,26 mmol, 1 Äq.) Zinkneodecanoat (ZnNeo_2) in 30 ml getrocknetem THF vorgelegt. Im Anschluss wurde unter Rühren bei 50°C 1,4 g (12,26 mmol, 1 Äq.) des Diamins 1,2-DC (**122**) hinzuge tropft. Die eintretende Komplexierung war sofort durch einen Anstieg der Innentemperatur erkennbar. Nach weiterem zweistündigem Rühren wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit THF gewaschen. Dann wurde das Lösemittel im Vakuum bei 35°C entfernt, wobei 6,26 g (98% Ausbeute) eines beige-farbenen Feststoffes erhalten wurden.

Synthese von $\text{Zn}(\text{Neo})_2(\text{IPDA})_1$

In einem 100 ml-Schlenkkolben mit Innenthermometer und Magnetrührer wurden 5 g (12,26 mmol, 1 Äq.) Zinkneodecanoat (ZnNeo_2) in 30 ml getrocknetem THF vorgelegt. Im Anschluss wurden unter Rühren bei 50°C 2,09 g (12,26 mmol, 1 Äq.) des Diamins IPDA (**12**) hinzuge tropft. Die eintretende Komplexierung zeigte sich sofort durch einen Anstieg der Innentemperatur. Nach weiterem Rühren (zwei Stunden) wurde das ausgefallene Produkt durch eine Fritte abgesaugt und mit THF gewaschen. Dann wurde das Lösemittel im Vakuum bei 35°C entfernt, wobei 6,85 g (97% Ausbeute) eines beigen Feststoffes erhalten wurde.

5.2.2. Chemische Modifizierung von phosphorhaltigen Novolaken

Synthese von HFC-X-DOPO (**132**) mittels Atherton-Todd-Reaktion in Anlehnung an die Vorschrift von Zhang[22]

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit einem Innenthermometer, Rückflusskühler, starkem Magnetrührer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 20,1 g HFC-X (18,47 mmol zugängliche OH-Gruppen, 1,2 Äq) (**87**) und 3,32 g (15,36 mmol, 1 Äq) DOPO (**62**) in 60 ml Chloroform vorgelegt. Nach Kühlen des Kolbeninhalts auf 0°C wurde eine Mischung aus 2,56 ml (1,87 g, 18,47 mmol, 1,2 Äq) Triethylamin und 1,79 ml Tetrachlormethan (2,84 g, 18,47 mmol 1,2 Äq) in 20 ml Chloroform unter starkem Rühren hinzuge tropft, wobei die Innentemperatur unter 5°C gehalten wurde. Nach 18 Stunden Rühren bei RT wurde der vollständige Umsatz DOPOs (**62**) mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie festgestellt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das verbliebene Produkt bei 250°C im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 17,3 g eines gelblichen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 74 %

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 9.78 – 9.42 (m, 0.12 OH), 8.74 – 5.96 (m, 18H), 5.33 – 3.87 (m, 0.32 OH), 3.29 – 2.75 (m, 1H).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 33.76 – 29.31 (m), 6.78 – 5.70 (m).

TGA: T₉₈ = 332°C, T₉₅ = 375°C

Synthese von HFC-X-DPP (134)

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit einem Innenthermometer, Rückflusskühler, starkem Magnetrührer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 20,1 g HFC-X (18,47 mmol zugängliche OH-Gruppen, 1,2 Äq) (**87**) und 4,13 g (15,36 mmol, 1 Äq) DPP-Cl (**133**) in 60 ml Chloroform vorgelegt. Nach Kühlen des Kolbeninhalts auf 0°C wurden 2,56 ml (1,87 g, 18,47 mmol, 1,2 Äq) Triethylamin in 20 ml Chloroform unter starkem Rühren hinzugetropft, wobei die Innentemperatur unter 5°C gehalten wurde. Nach fünf Stunden Rühren bei 35°C wurde der vollständige Umsatz des DPP-Cl (**133**) mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit demineralisiertem Wasser, dreimal mit ges. NaHCO₃-Lösung und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das verbliebene Produkt bei 120°C im Vakuum getrocknet. Es wurden 19,4 g eines gelblichen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 82 %

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 9.79 – 9.54 (m, 0.08OH), 8.55 – 6.17 (m, 19H), 5.11 – 4.33 (m, 0.33OH), 3.29 – 2.62 (m, 1H).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 34.35 – 28.88 (m), 7.24 – 4.83 (m), -16.88 – -19.12 (m).

TGA: T₉₈ = 308°C, T₉₅ = 336°C

5.2.3. Flammschutzmittel durch Phosphorylierung von Salicylaldehyd

5.2.3.1. Synthese durch Phosphorylierung der OH-Gruppe am Salicylaldehyd

Synthese von Sa-O-DEP (142)

In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit Innenthermometer, Rückflusskühler, starkem Magnetrührer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 4,25 g Salicylaldehyd (34,77 mmol, 1 Äq) (**140**) und 5,81 ml (4,22 g, 41,72 mmol, 1,2 Äq) Triethylamin in 60 ml Chloroform vorgelegt. Zum auf 0°C heruntergekühlten Kolbeninhalt wurden 6,0 g (34,77 mmol, 1 Äq) DEP-Cl (**136**) in 20 ml Chloroform unter starkem Rühren hinzugetropft, wobei die Innentemperatur unter 5°C gehalten wurde. Nach zwölfstündigem Rühren bei RT wurde der vollständige Umsatz mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit ges. NaHCO₃-Lösung und einmal mit ges. NaCl gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das verbliebene Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurden 8,38 g einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 93 %

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): 10.22 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H), 7.68 (dt, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.41 (ddd, *J* = 8.3, 7.3, 1.8 Hz, 1H), 7.28 (dt, *J* = 8.3, 1.2 Hz, 1H), 7.16 – 7.00 (m, 1H), 4.08 (dq, *J* = 8.5, 7.1, 1.4 Hz, 4H), 1.17 (td, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 6H).

¹³C-NMR (76 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 188.01, 152.52 (d, *J* = 6.7 Hz), 135.46 (d, *J* = 1.5 Hz), 128.55, 127.19 (d, *J* = 5.9 Hz), 125.24 (d, *J* = 1.3 Hz), 120.96 (d, *J* = 2.5 Hz), 64.93 (d, *J* = 6.1 Hz), 15.86 (d, *J* = 6.5 Hz).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, CDCl₃): δ – 6,81 (s).

TGA: T₉₈ = 91°C, T₉₅ = 140°C

HR-MS (EI, m/z): m/z berechnet 258,0678; m/z gefunden 258,0652; Delta (mmu) 2,61

Synthese von Sa-O-DDPO (145), ebenso Sa-O-DPP

In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit Innenthermometer, Rückflusskühler, starkem Magnetrührer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 3,97 g Salicylaldehyd (32,51 mmol, 1 Äq) (**140**) und 5,44 ml (3,95 g, 39,01 mmol, 1,2 Äq) Triethylamin in 60 ml Chloroform vorgelegt und auf 0°C heruntergekühlt. Im Anschluss wurden 6,0 g (32,51 mmol, 1 Äq) DDPO-Cl (**135**) in 20 ml Chloroform unter starkem Rühren hinzugegeben, wobei die Innentemperatur unter 5°C gehalten wurde. Nach zwanzigstündigem Rühren bei 35°C wurde der vollständige Umsatz mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit ges. NaHCO₃-Lösung und einmal mit ges. NaCl gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das verbliebene Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurden 8,03 g eines weißen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: (**145**) = 96 %; **Sa-O-DPP** = 87 %

¹H-NMR (300 MHz, 298 K):

145 (CDCl₃): δ 10.37 (d, *J* = 0.5 Hz, 1H), 7.89 (dq, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.67 – 7.56 (m, 2H), 7.34 (ddd, *J* = 7.6, 4.8, 3.7 Hz, 1H), 4.44 – 4.32 (m, 2H), 4.05 (ddt, *J* = 22.1, 11.2, 1.5 Hz, 2H), 1.36 (s, 3H), 0.95 (s, 3H).

Sa-O-DPP (DMSO-d₆): δ 10.15 (s, 1H), 7.88 (dt, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.79 (ddd, *J* = 8.8, 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.52 – 7.39 (m, 5H), 7.37 – 7.25 (m, 6H).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K):

145 (CDCl₃): δ -14.50.

Sa-O-DPP (DMSO-d₆): δ -17.60

TGA: (**145**) T₉₈ = 174°C, T₉₅ = 198°C

HR-MS (EI, m/z): (**145**) m/z berechnet 270,0650; m/z gefunden 270,0652; Delta (mmu) -0,14

Synthese von Sa-O-DOPO (149) mittels Atherton-Todd-Reaktion

In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Innenthermometer, Rückflusskühler, starkem Magnetrührer und Tropftrichter wurden 20 g DOPO (92,52 mmol, 1 Äq) (**62**) in 60 ml Chloroform vorgelegt. Nach Kühlen des Kolbeninhalts auf 0°C heruntergekühlt wurde eine Mischung aus 15,4 ml (11,18 g, 110,49 mmol, 1,2 Äq) Triethylamin und 10,8 ml Tetrachlormethan (17,14 g, 111,41 mmol,

1,2 Äq) in 20 ml Chloroform unter starkem Rühren hinzuge tropft, wobei die Innentemperatur unter 5°C gehalten wurde. Erst hiernach wurden 28,25 g Salicylaldehyd (**140**) hinzuge tropft um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden (Addition an die Aldehydgruppe), wobei die Innentemperatur ebenfalls unter 5°C gehalten wurde. Nach zweitägigem Rühren bei RT wurde das Ende der Reaktion mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen, und die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und durch eine dicke Schicht neutrales Aluminiumoxid filtriert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das verbliebene Produkt bei 120°C im Vakuum getrocknet. Es wurden 27,21 g eines weißen Feststoffes erhalten.

Mittels selektiver Kristallisation aus Cyclohexan und Essigester, 2 zu 1, wurde ein Diastereoisomer bis zu 94 % angereichert.

Ausbeute: 56 %

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): 9.76 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H), 8.12 – 7.18 (m, 12H).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.08 (s).

TGA: T₉₈ = 235°C, T₉₅ = 256°C

HR-MS (EI, *m/z*): *m/z* berechnet 336,0549; *m/z* gefunden 336,0546; Delta (mmu) 0,26

5.2.3.2. Pudovik-Reaktion von Salicylaldehyd und dessen Derivaten und Folgeprodukte

Synthese von Sa-DOPO (**131**) in Anlehnung an eine Vorschrift von Liu [188]

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und starkem Magnetrührer ausgestattet war, wurden 21,6 g DOPO (0,1 mol, 1 Äq) (**62**) mit 13,4 g Salicylaldehyd (**140**) (0,11 mol, 1,1 Äq) in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung fünf Stunden refluxiert, wobei das Produkt ausfiel. Im Anschluss wurde das Lösemittel durch Filtration entfernt und das Produkt mit Toluol gewaschen, wonach das verbliebene Toluol bei 110°C im Vakuum entfernt wurde. Das Produkt wurde quantitativ als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: Quantitativ

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): 9.49 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 8.42 – 6.44 (m, 12H), 6.19 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 5.50 (dd, *J* = 37.2, 4.6 Hz, 1H).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 31.46 (d, *J* = 57.1 Hz).

TGA: T₉₅ = 191°C

Synthese von Sa-O-DOPO-DOPO (**150**), ebenso Sa-O-DPP-DOPO (**146**) und Sa-O-DDPO-DOPO (**148**)

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und starkem Magnetrührer ausgestattet war, wurden 10 g DOPO (0,046 mol, 1 Äq) (**62**) mit 15,56 g Sa-O-DOPO (**149**) (0,046 mol, 1 Äq) in 100 ml Toluol vorgelegt. Anschließend wurde fünf Stunden refluxiert, wobei das Produkt ausfiel. Im Anschluss wurde das Lösemittel durch Filtration entfernt und das Produkt mit Toluol gewaschen, wonach das verbliebene Toluol bei 110°C im Vakuum entfernt wurde. Das Produkt wurde quantitativ als beige-farbenes Pulver erhalten.

Ausbeute: Quantitativ

¹H-NMR (300 MHz, 298 K):

146 (CDCl₃): δ 8.07 – 7.51 (m, 4H), 7.53 – 6.75 (m, 18H), 5.67 (d, *J* = 11.5 Hz, 0H), 5.52 (d, *J* = 5.3 Hz, 0H).

148 (DMSO-d₆): δ 8.37 – 6.97 (m, 12H), 6.52 – 6.28 (m, 1H), 5.67 – 5.46 (m, 1H), 4.58 – 4.31 (m, 2H), 4.22 – 3.84 (m, 2H), 1.22 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 0.81 (d, *J* = 15.1 Hz, 3H).

150 (DMSO-d₆): δ 8.32 – 8.12 (m, 3H), 7.94 – 7.76 (m, 2H), 7.65 (td, *J* = 7.3, 3.1 Hz, 1H), 7.57 – 7.08 (m, 14H), 6.52 – 6.28 (m, 1H), 5.67 – 5.46 (m, 1H).

¹³C-NMR (76 MHz, 298 K):

146 (CDCl₃): δ 156.45, 150.64 – 148.80 (m), 148.17 – 146.22 (m), 138.24 – 121.80 (m), 122.12 – 117.51 (m), 115.47, 67.90, 67.53, 66.02, 45.79, 21.48, 8.41.

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K):

146 (CDCl₃): δ 32.17 (d, *J* = 2.5 Hz), 28.64 (d, *J* = 2.1 Hz), -17.99 (t, *J* = 2.6 Hz).

148 (DMSO-d₆): δ 31.32 (d, *J* = 116.5 Hz), -14.68.

150 (DMSO-d₆): δ 31.32 (d, *J* = 116.5 Hz), -14.68.

TGA: (**146**) *T*₉₈ = 207°C, *T*₉₅ = 225°C; (**148**) *T*₉₈ = 235°C, *T*₉₅ = 252°C; (**150**) *T*₉₈ = 259°C, *T*₉₅ = 288°C;

Synthese von Sa-O-DEP-DOPO (**141**)

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und starkem Magnetrührer ausgestattet war, wurden 10 g DOPO (0,046 mol, 1 Äq) (**62**) mit 15,64 g Sa-O-DEP (**149**) (0,046 mol, 1 Äq) in 100 ml Toluol vorgelegt. Anschließend wurde fünf Stunden refluxiert, wobei das Produkt ausfiel. Im Anschluss wurde das Lösemittel durch Filtration entfernt und das Produkt mit heißem Toluol gewaschen, wonach das verbliebene Toluol bei 110°C im Vakuum entfernt wurde. Es wurden 23,2 g Produkt als beige-farbenes Pulver erhalten. Mittels selektiver Kristallisation aus Cyclohexan und Essigester (Verhältnis 1 zu 2) wurde ein Diastereoisomer bis zu 94 % angereichert.

Ausbeute: 91 %

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.00 – 7.58 (m, 4H), 7.43 (td, *J* = 7.6, 3.0 Hz, 1H), 7.32 – 6.94 (m, 6H), 6.87 (td, *J* = 6.5, 5.1, 2.8 Hz, 1H), 6.06 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 5.91 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 4.14 (dqt, *J* = 19.0, 7.2, 4.0 Hz, 4H), 1.29 (dt, *J* = 28.4, 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (76 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 149.95 (d, *J* = 8.9 Hz), 147.67 (t, *J* = 6.4 Hz), 137.04 (d, *J* = 6.5 Hz), 133.63 (d, *J* = 2.4 Hz), 132.38 (d, *J* = 9.0 Hz), 130.17, 129.35 – 128.96 (m), 128.62 (d, *J* = 4.6 Hz), 128.08 (d, *J* = 12.5 Hz), 127.13 (d, *J* = 7.1 Hz), 125.06 – 124.18 (m), 124.00, 122.84 (d, *J* = 10.0 Hz), 121.69 – 120.87 (m), 120.07 – 119.47 (m), 118.88 (t, *J* = 2.4 Hz), 67.56, 66.05, 64.87 (t, *J* = 6.2 Hz), 16.11 (t, *J* = 6.2 Hz).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 32.33 (d, *J* = 2.2 Hz), -6.96 (d, *J* = 2.2 Hz).

TGA: *T*₉₈ = 195°C, *T*₉₅ = 210°C

HR-MS (EI, m/z): m/z berechnet 474,1029; m/z gefunden 474,0992; Delta (mmu) 3,75

Synthese von Sa-DPPO (143); ebenso Sa-O-DEP-DPPO (144) und Sa-O-DOPO-DPPO (147)

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und starkem Magnetrührer ausgestattet war, wurden 25 g DPPO (0,124 mol, 1 Äq) (**76**) mit 16,61 g Salicylaldehyd (**140**) (0,136 mol, 1,1 Äq) in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend wurde 18 Stunden bei RT gerührt, wobei das Produkt ausfiel. Im Anschluss wurde das Lösemittel durch Filtration entfernt und das Produkt mit Toluol gewaschen, wonach das verbliebene Toluol bei 60°C im Vakuum entfernt wurde. Das Produkt wurde quantitativ als weißes Pulver erhalten.

Ausbeuten: Quantitativ

¹H-NMR (300 MHz, 298 K):

143 (DMSO-d₆): δ 9.66 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.82 (dt, *J* = 12.6, 8.2 Hz, 4H), 7.52 (ddq, *J* = 16.3, 9.3, 5.2 Hz, 6H), 7.32 – 6.90 (m, 2H), 6.79 – 6.61 (m, 2H), 6.37 (dt, *J* = 17.8, 5.8 Hz, 1H), 5.90 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H).

144 (CDCl₃): δ 7.96 – 7.83 (m, 2H), 7.69 – 7.50 (m, 4H), 7.51 – 7.35 (m, 3H), 7.29 (tt, *J* = 7.0, 3.1 Hz, 2H), 7.23 – 7.08 (m, 2H), 7.02 (td, *J* = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 6.02 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 5.66 (s, 1H), 4.20 – 3.92 (m, 4H), 1.25 (tdd, *J* = 7.1, 3.2, 1.1 Hz, 6H).

147 (DMSO-d₆): δ 8.49 – 6.91 (m, 22H), 6.34 (ddd, *J* = 30.2, 16.2, 6.2 Hz, 1H), 5.32 (ddd, *J* = 35.0, 6.1, 3.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (76 MHz, 298 K, DMSO-d₆):

144 (CDCl₃): δ 147.88 (t, *J* = 6.5 Hz), 132.20 (d, *J* = 8.8 Hz), 131.96 (d, *J* = 2.8 Hz), 131.64 (d, *J* = 9.0 Hz), 131.14 (d, *J* = 37.8 Hz), 130.11, 129.99 (d, *J* = 4.1 Hz), 129.62, 129.14 (d, *J* = 2.2 Hz), 128.70 (d, *J* = 6.9 Hz), 128.21 (dd, *J* = 26.1, 11.6 Hz), 124.99 (d, *J* = 2.1 Hz), 119.10 (t, *J* = 2.0 Hz), 66.74 (d, *J* = 82.3 Hz), 64.75 (dd, *J* = 10.0, 6.1 Hz), 16.05 (d, *J* = 6.7 Hz).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, DMSO-d₆):

143 (DMSO-d₆): δ 31.24.

144 (CDCl₃): δ 30.95, -6.76.

147: δ 27.37 (d, *J* = 52.3), 5.64 (d, *J* = 79.4).

TGA: (**143**) T₉₈ = 112°C; (**144**) T₉₈ = 168°C, T₉₅ = 180°C; (**147**) T₉₈ = 227°C, T₉₅ = 252°C

HR-MS (EI, m/z): (**144**) m/z berechnet 460,1192; m/z gefunden 460,1199; Delta (mmu) -0,70

5.2.4. Synthesen polymerer acrylatbasierter Flammenschutzmittel

5.2.4.1. Synthese melaminacrylatbasierter polymerer Flammenschutzmittel

DOPAc-5-CN890 wurde mittels Phospha-Michael-Addition analog zu den Vorschriften von Müller[144] und Perret[101] synthetisiert

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 8.43 – 7.31 (m, 40H), 5.10 (s, 9H), 3.98 (dt, *J* = 24.0, 7.7 Hz, 10H), 3.60 – 3.06 (m, 13H), 2.71 – 2.36 (m, 26H), 1.83 – 1.23 (m, 21H), 1.01 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 35.79 – 35.21 (m).

TGA: T₉₈ = 276°C, T₉₅ = 303°C

Synthese von Poly[DOPAc-4-CN890] mittels Phospha-Michael-Addition und anschließender Polymerisation

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Innenthermometer, Rückflusskühler und KPG-Rührer ausgestattet war, wurden 80 g Melaminacrylat CN 890 (0,081 mol, 1 Äq) und 70,11 g DOPO (0,324 mol, 4 Äq) (**62**) in 300 ml Toluol vorgelegt. Im Anschluss wurde unter Rühren auf 95°C erhitzt, wobei sich das DOPO (**62**) vollständig löste. Anschließend wurden 6,2 ml Triethylamin (4,5 g, 0,045 mol, 0,56 Äq) hinzugegeben. Nach acht Stunden Rühren bei 95°C wurde der vollständige Umsatz mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt. Danach zwei Stunden Argon durch den Reaktionskolben geleitet. Im Anschluss wurde unter starkem Rühren bei 110°C 1 ml AIBN-Lösung (2 M in Toluol) schnell hinzugegeben, wonach es zur Polymerisation kam. Im Anschluss wurde zwei Stunden bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT ohne Rühren wurde die obere Toluolphase verworfen und das im Kolben verbliebene Produkt zweimal mit heißem Toluol gewaschen. Im Anschluss wurde die so erhaltene gummiartige Substanz langsam auf 180°C unter Vakuum erhitzt um das verbliebene Lösungsmittel zu entfernen. Das noch heiße Produkt wurde in eine Aluminiumform überführt und nach Abkühlen quantitativ als weißer Feststoff erhalten, der nicht mehr in organischen Lösungsmitteln löslich war.

TGA: T₉₈ = 280°C, T₉₅ = 319°

5.2.4.2. Synthesen triacrylatbasierter polymerer Flammenschutzmittel

DOPAc-3-THIC (DOPI, (99)) wurde analog zur Vorschrift von Perret *et al.* synthetisiert[101]

Poly[DOPAc-2-THIC] (152) mittels Phospha-Michael-Addition und anschließender Polymerisation

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Innenthermometer, Rückflusskühler, und KPG-Rührer ausgestattet war, wurden 60 g Tris(acryloyloxy)ethylisocyanurat (THIC) (0,142 mol, 1 Äq), 61,26 g DOPO (0,283 mol, 2 Äq) (**62**) und 0,016 g MeHQ (300 ppm bezogen auf die Acrylatgruppen) in 250 ml Toluol vorgelegt. Im Anschluss wurde unter Rühren auf 95°C erhitzt, wobei sich das DOPO (**62**) vollständig löste. Hiernach wurden 5,38 ml Triethylamin (3,93 g, 0,039 mol, 0,27 Äq) hinzugegeben. Nach vierstündigem Rühren bei 95°C wurde der vollständige Umsatz mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie festgestellt. Dann wurde zwei Stunden Argon durch den Reaktionskolben geleitet. Im Anschluss wurde unter starkem Rühren bei 110°C 0,73 ml AIBN-Lösung (2 M in Toluol) schnell hinzugegeben, wonach es zur Polymerisation kam. Im Anschluss wurde noch zwei Stunden bei 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT ohne Rühren wurde die obere Toluolphase verworfen, und das im Kolben verbliebene Produkt zweimal mit heißem Toluol gewaschen. Im Anschluss wurde die fließfähige Substanz langsam auf 220°C unter Vakuum erhitzt um das noch enthaltene Lösungsmittel zu entfernen. Das noch heiße Produkt wurde in eine Aluminiumform gegossen und nach dem Abkühlen mit quantitativer Ausbeute als glasartige, in Chloroform lösliche Substanz erhalten. Vor Gebrauch wurde es fein vermahlen.

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 8.99 – 6.59 (m, 16H), 4.04 (d, *J* = 56.7 Hz, 12H), 2.38 (d, *J* = 69.6 Hz, 11H).

¹³C-NMR (76 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 174.22 – 173.93 (m), 171.49 (d, *J* = 17.7 Hz), 165.80, 149.72 – 147.82 (m), 135.53 (d, *J* = 6.3 Hz), 133.51, 130.37 (d, *J* = 48.3 Hz), 129.91, 128.53 (d, *J* = 13.1 Hz), 125.00 (d, *J* = 35.9 Hz), 124.64 – 123.06 (m), 122.98, 121.97 (d, *J* = 10.7 Hz), 120.27 (d, *J* = 5.8 Hz), 61.53, 41.77, 26.47, 24.38, 23.07.

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 36.21 – 36.06 (m).

TGA: T₉₈ = 376°C, T₉₅ = 397°C

Synthese von Poly[DOPAc-1-DMPAc-1-THIC] (153) mittels Phospha-Michael-Addition und anschließender Polymerisation

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Innenthermometer, Rückflusskühler, KPG-Rührer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 14,82 g DMP (0,135 mol, 0,95 Äq) (**79**), 60 g Tris(acryloyloxy)ethylisocyanurat (THIC) (0,142 mol, 1 Äq) und 0,016 g MeHQ (300 ppm bezogen auf Acrylatgruppen) in 60 ml Toluol vorgelegt. Im Anschluss wurde unter Rühren auf 50°C erhitzt und im Abstand von zwei Stunden insgesamt fünf mal 0,2 g Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (TBD, 1 g, 0,007 mol, 0,05 Äq) hinzugefügt. Nachdem das DMP vollständig umgesetzt worden war, was mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestätigt wurde, wurde eine Lösung von 29,10 g DOPO (0,135 mol, 0,95 Äq) (**62**), die zuvor durch Auflösen des DOPOs (**62**) in 100 ml auf 60°C erwärmten Toluols hergestellt worden war, hinzugegeben. Es wurden weitere 0,25 g TBD (0,002 mol, 0,01 Äq) hinzugegeben, und dann wurde auf 90°C erhitzt. Nach drei Stunden wurde der vollständige Umsatz erreicht, was mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde, wonach zwei Stunden Argon durch den Reaktionskolben geleitet wurde. Im Anschluss wurde unter starkem Rühren bei 110°C 0,73 ml AIBN-Lösung (2 M in Toluol) schnell hinzugegeben, wonach es zur Polymerisation kam. Im Anschluss wurde zwei Stunden bei 110°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf RT ohne Rühren wurde die obere Toluolphase verworfen, und das im Kolben verbliebene Produkt wurde zweimal mit heißem Toluol gewaschen. Im Anschluss wurde die fließfähige Substanz langsam auf 80°C unter Vakuum erhitzt um das noch enthaltene Lösungsmittel zu entfernen. Das noch heiße Produkt wurde in eine Aluminiumform gegossen und nach dem Abkühlen in quantitativer Ausbeute als glasartige, in Chloroform lösliche Substanz erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 7.99 – 7.79 (m, 3H), 7.68 (td, *J* = 7.6, 3.7 Hz, 1H), 7.50 (ddt, *J* = 11.1, 7.5, 3.4 Hz, 1H), 7.35 (td, *J* = 7.6, 3.8 Hz, 1H), 7.29 – 7.14 (m, 2H), 4.40 – 3.92 (m, 12H), 3.77 – 3.58 (m, 6H), 2.87 – 2.21 (m, 7H), 2.21 – 1.60 (m, 4H).

¹³C-NMR (76 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 171.95, 171.56 (d, *J* = 18.1 Hz), 148.93 (d, *J* = 6.6 Hz), 135.64 (d, *J* = 6.1 Hz), 133.49, 130.71, 130.06 (d, *J* = 10.8 Hz), 128.55 (d, *J* = 13.3 Hz), 124.98 (d, *J* = 34.0 Hz), 123.95 (d, *J* = 9.4 Hz), 122.05 (d, *J* = 10.8 Hz), 120.36 (d, *J* = 6.1 Hz), 61.57, 52.51 (d, *J* = 6.6 Hz), 41.83, 27.24, 26.49, 23.75 (d, *J* = 99.2 Hz), 19.77 (d, *J* = 145.4 Hz).

³¹P-NMR (122 MHz, 298 K, CDCl₃): δ 37.61 – 35.29 (m), 33.43 – 31.96 (m).

TGA: T₉₈ = 255°C, T₉₅ = 283°C

Synthese von Poly[DMPAc-2-THIC] (120) mittels Phospha-Michael-Addition und anschließender Polymerisation

In einem 500 ml Dreihalskolben, welcher mit einem Innenthermometer, Rückflusskühler, KPG-Rührer und Tropftrichter ausgestattet war, wurden 41,59 g DMP (0,331 mol, 2,0 Äq) (**79**), 80 g Tris(acryloyloxy)ethylisocyanurat (THIC) (0,165 mol, 1 Äq) und 0,021 g MeHQ (300 ppm bezogen auf Acrylatgruppen) in 80 ml Toluol vorgelegt. Im Anschluss wurde unter Rühren auf 50°C erhitzt

und im Abstand von zwei Stunden insgesamt fünf mal 0,3 g Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (TBD, 1,5 g, 0,011 mol, 0,07 Äq) hinzugegeben. Nachdem das DMP vollständig umgesetzt worden war, was mittels ^{31}P -NMR bestätigt wurde, wurde auf 90°C erhitzt, wonach zwei Stunden ein moderater Argonstrom durch den Reaktionskolben geleitet wurde. Im Anschluss wurde unter starkem Rühren bei 110°C 0,98 ml AIBN-Lösung (2 M in Toluol) schnell hinzugegeben, wonach es zur Polymerisation kam. Im Anschluss wurde zwei Stunden bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT ohne Rühren wurde die obere Toluolphase mittels Dekantieren abgetrennt und dann verworfen. Das im Kolben verbliebene Produkt wurde zweimal mit heißem Toluol gewaschen. Hiernach wurde die fließfähige Substanz langsam auf 80°C unter 5 mPa erhitzt um das enthaltene Lösungsmittel zu entfernen. Das noch heiße Produkt wurde in eine Aluminiumform gegossen und nach Abkühlen mit quantitativer Ausbeute als klare hochviskose Substanz erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 4.53 – 3.90 (m, 12H), 3.69 (dd, J = 10.8, 1.9 Hz, 12H), 2.76 – 2.42 (m, 4H), 2.41 – 2.12 (m, 2H), 2.14 – 1.93 (m, 4H), 1.93 – 1.69 (m, 1H).

^{31}P -NMR (122 MHz, 298 K, CDCl_3): δ 33.14 – 32.32 (m).

TGA: T_{98} = 209°C, T_{95} = 237°C

5.3. Kristallographische Daten

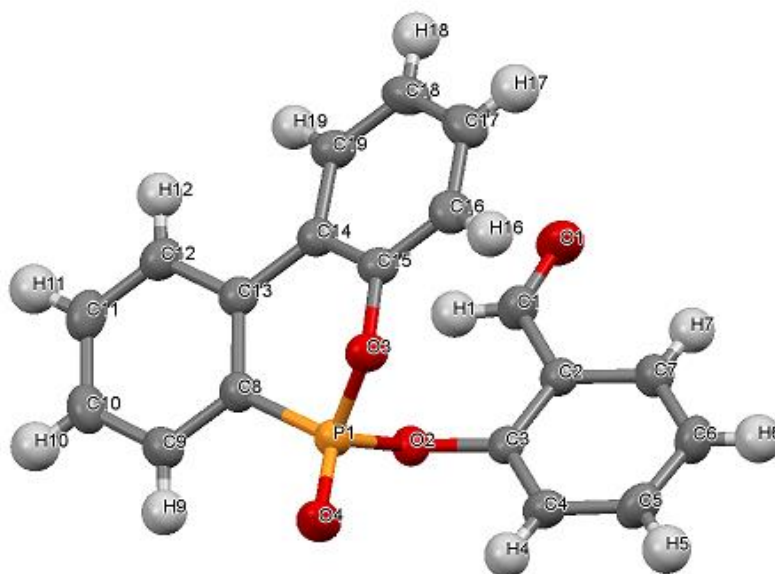


Abb. 155: Röntgenkristallstruktur der Verbindung Sa-O-DOPO (**149**).

Bond precision: C-C = 0.0027 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=26.2995(19) b=8.9074(6) c=16.3618(10)
 alpha=90 beta=126.680(4) gamma=90

Temperature: 180 K

	Calculated	Reported
Volume	3073.9(4)	3073.9(4)
Space group	C 2/c	C 1 2/c 1
Hall group	-C 2yc	-C 2yc
Moiety formula	C19 H13 O4 P	C19 H13 O4 P
Sum formula	C19 H13 O4 P	C19 H13 O4 P
Mr	336.26	336.26
Dx, g cm ⁻³	1.453	1.453
Z	8	8
Mu (mm ⁻¹)	0.200	0.200
F000	1392.0	1392.0
F000'	1393.51	
h,k,lmax	31,10,19	31,10,19
Nref	2898	2876
Tmin,Tmax	0.972,0.988	0.958,0.991
Tmin'	0.965	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.958 Tmax=0.991
AbsCorr = INTEGRATION

Data completeness= 0.992 Theta(max)= 25.616

R(reflections)= 0.0291(2206) wR2(reflections)= 0.0761(2876)

S = 0.959 Npar= 218

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₃ O ₄ P
Formula weight	336.26
Temperature/K	180.15
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	26.2995(19)
b/Å	8.9074(6)
c/Å	16.3618(10)
α/°	90
β/°	126.680(4)
γ/°	90
Volume/Å ³	3073.9(4)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.453
μ/mm ⁻¹	0.200
F(000)	1392.0
Crystal size/mm ³	0.18 × 0.12 × 0.06
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	3.862 to 51.232
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -10 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	6746
Independent reflections	2876 [R _{int} = 0.0215, R _{sigma} = 0.0274]
Data/restraints/parameters	2876/0/218
Goodness-of-fit on F ²	0.959
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0291, wR ₂ = 0.0720
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.0761
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.21/-0.25

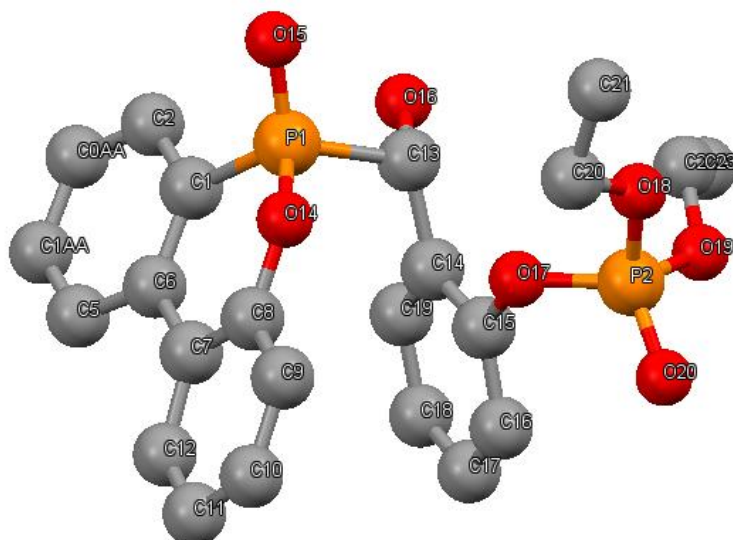


Abb. 156: Röntgenkristallstruktur der Verbindung Sa-O-DEP-DOPO (**141**). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome nicht dargestellt.

```

Bond precision:  C-C = 0.0063 Å           Wavelength=0.71073

Cell:           a=8.2825 (6)             b=12.4976 (10)          c=12.5796 (9)
                alpha=62.099 (6)         beta=88.327 (6)        gamma=88.861 (6)
Temperature:    260 K

Volume          Calculated                Reported
Space group     P -1                      P -1
Hall group      -P 1                      -P 1
Moiety formula  C23 H24 O7 P2             C23 H24 O7 P2
Sum formula     C23 H24 O7 P2             C23 H24 O7 P2
Mr              474.36                    474.36
Dx,g cm-3       1.370                    1.370
Z               2                        2
Mu (mm-1)       0.231                    0.231
F000            496.0                    496.0
F000'           496.66
h,k,lmax        10,15,15                 10,15,15
Nref            4380                     4252
Tmin,Tmax       0.943,0.975              0.933,0.978
Tmin'           0.918

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.933 Tmax=0.978
AbsCorr = INTEGRATION

Data completeness= 0.971                Theta(max)= 25.709

R(reflections)= 0.0684 ( 3680)          wR2(reflections)= 0.1990 ( 4252)

S = 1.043                               Npar= 291

```

Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ O ₇ P ₂
Formula weight	474.36
Temperature/K	260.15
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	8.2825(6)
b/Å	12.4976(10)
c/Å	12.5796(9)
α/°	62.099(6)
β/°	88.327(6)
γ/°	88.861(6)
Volume/Å ³	1150.25(16)
Z	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1.370
μ/mm ⁻¹	0.231
F(000)	496.0
Crystal size/mm ³	0.37 × 0.213 × 0.11
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	3.688 to 51.418
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	13843
Independent reflections	4252 [R _{int} = 0.0301, R _{sigma} = 0.0220]
Data/restraints/parameters	4252/0/291
Goodness-of-fit on F ²	1.043
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0684, wR ₂ = 0.1911
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0763, wR ₂ = 0.1990
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.23/-0.38

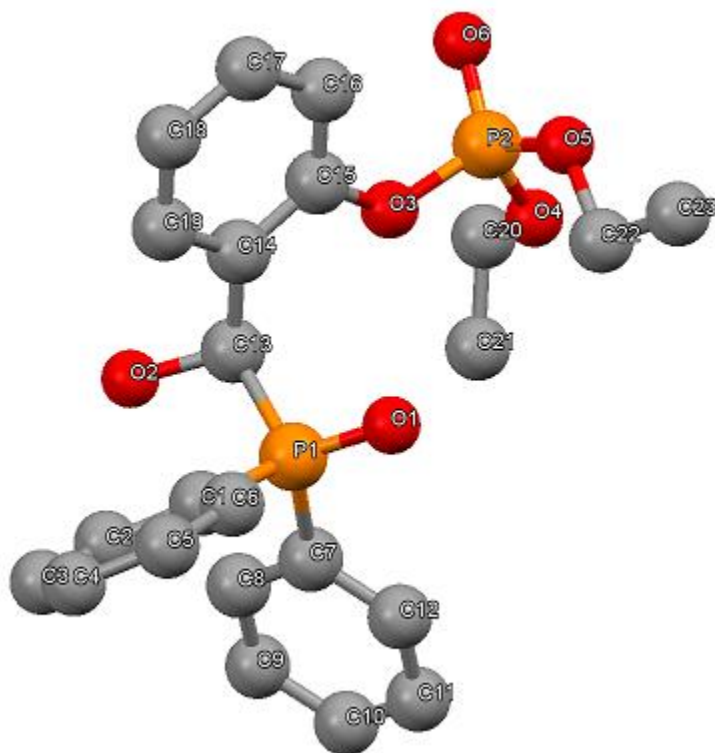


Abb. 157: Röntgenkristallstruktur der Verbindung Sa-O-DEP-DPPO (**144**). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome nicht dargestellt.

Bond precision:	C-C = 0.0083 Å		Wavelength=0.71073
Cell:	a=8.8831(3)	b=8.3616(3)	c=30.7798(12)
	alpha=90	beta=93.753(3)	gamma=90
Temperature:	150 K		
	Calculated	Reported	
Volume	2281.33(14)	2281.33(14)	
Space group	P 21/c	P 1 21/c 1	
Hall group	-P 2ybc	-P 2ybc	
Moiety formula	C23 H26 O6 P2	C23 H26 O6 P2	
Sum formula	C23 H26 O6 P2	C23 H26 O6 P2	
Mr	460.38	460.38	
Dx, g cm-3	1.340	1.340	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.227	0.227	
F000	968.0	968.0	
F000'	969.28		
h,k,lmax	10,10,37	10,10,37	
Nref	4353	4284	
Tmin,Tmax	0.953,0.975	0.943,0.979	
Tmin'	0.934		
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.943 Tmax=0.979			
AbsCorr = INTEGRATION			
Data completeness=	0.984	Theta(max)= 25.756	
R(reflections)=	0.1005(2898)	wR2(reflections)= 0.2163(4284)	
S =	1.084	Npar= 283	

Empirical formula	C ₂₃ H ₂₆ O ₆ P ₂
Formula weight	460.38
Temperature/K	150.15
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	8.8831(3)
b/Å	8.3616(3)
c/Å	30.7798(12)
α/°	90
β/°	93.753(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	2281.33(14)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.340
μ/mm ⁻¹	0.227
F(000)	968.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.177 × 0.11
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	2.652 to 51.512
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 10, -37 ≤ l ≤ 37
Reflections collected	14288
Independent reflections	4284 [R _{int} = 0.1246, R _{sigma} = 0.0962]
Data/restraints/parameters	4284/0/283
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.1005, wR ₂ = 0.2036
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1315, wR ₂ = 0.2163
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.56/-0.47

5.4. Analysemethoden

Generelle Informationen zu den in dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden sind in dem Kapitel 3.5 ab S. 38 finden.

5.4.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Sowohl die Untersuchungen der Kinetik und des Aushärteverhaltens von ungehärteten Epoxidharzproben, als auch die Bestimmung der T_g mittels Midpoint-Methode[24] wurden mit einem Thermoanalysengerät DSC 822 der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Für die T_g -Bestimmungen wurden mindestens zwei Heiz-Abkühlungs-Cyclen angewendet. Zur Bedienung des Geräts und Auswertung der Messergebnisse kam die Software STAR[®] SW 12.00 zum Einsatz. 5 bis 15 mg der zu untersuchenden Substanzen wurden in einen Aluminiumtiegel eingewogen. Die Messungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, bei Heiz- und Abkühlraten von 10°C/min und soweit nicht anders angegeben ist wurde ein Temperaturbereich zwischen 25°C – 250°C zur Bestimmung der T_g bzw. 25°C–320°C zur Bestimmung des Aushärteverhaltens angewendet.

5.4.2. Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Mittels DMA wurde das Speichermodul E' , das Verlustmodul E'' und der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ ermittelt, um einen umfassenderen Einblick über die T_g des Materials zu erlangen. Hierfür wurden aus gehärteten Platten mittels Bandsäge Probekörper präpariert, welche die Abmessungen 30 x 10 x 2 mm hatten. Als Messinstrument kam das Gerät Exstar 6000 der Firma Seiko Instruments zum Einsatz, unter Verwendung des Single Cantilever Biegesmodus. Als Frequenz wurde 1 Hz und als Heizrate 2°C/min gewählt. Gemessen wurde je nach zu erwartender T_g im Temperaturbereich zwischen 30°C – 270°C.

5.4.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Bestimmung des theoretischen Rückstandes von flammgeschützter EP-Formulierungen

Mittels TGA wurde die thermische Stabilität bei konstantem Stickstoffstrom untersucht. Als Heizrate kamen standardgemäß 10°C/min zum Einsatz. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um eine TGA Q500 von TA Instruments, die mit der Auswerte-Software Universal V4.2E von TA Instruments ausgestattet ist.

Der theoretisch erwartete Rückstand ($\text{Rückstand}_{\text{Theo}}$) für EP-Proben, welche Flammschutzmittel enthalten, wurde nach folgender Formel äquivalent zur Literatur bestimmt:[124]

$$\text{wt}\%_{\text{EP+FSM,Theo}} = \text{wt}\%_{\text{EP}} * \text{ma}_{\text{EP,EP+FSM}} + \text{wt}\%_{\text{FSM}} * \text{ma}_{\text{FSM,EP+FSM}}$$

$\text{wt}\%_{\text{EP+FSM,Theo}}$ = verbliebener theoretischer Rückstand des FSM-enthaltenden EP-Systems nach TGA-Messung [%];

$\text{wt}\%_{\text{EP}}$ = gemessener verbliebener Rückstand des reinen EP-Systems nach TGA-Messung [%];

$\text{wt}\%_{\text{FSM}}$ = gemessener verbliebener Rückstand des reinen FSM nach TGA-Messung [%];

$\text{ma}_{\text{EP, EP+FSM}}$ = Masseanteil des EP-Harzes am FSM-enthaltenden EP-System [%];

$\text{ma}_{\text{FSM, EP+FSM}}$ = Masseanteil des FSM am FSM-enthaltenden EP-System [%];

5.4.4. Rheologische Messungen

Sowohl die dynamischen als auch die isothermen Viskositätsmessungen im oszillierenden Modus (1 Hz) wurden mit einem HAAKE MARS I-Rheometer der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Hierzu kam eine Platten-Platten-Geometrie zum Einsatz. Die Heizrate betrug 1°C/min. Der Gelpunkt ist in dieser Arbeit als Schnittpunkt von E' und E'' definiert.

5.4.5. Mechanische Untersuchungen zur Ermittlung der Bruchzähigkeit K_{IC}

Die Bruchzähigkeit von gehärteten Epoxidharzproben wurden entsprechend der Norm ISO 13586:2000 ermittelt. Hierzu wurden aus gehärteten, 4 mm dicken Epoxidharzplatten Probekörper mit Hilfe einer Fräse präpariert. Der benötigte Anriss wurde mit einer Rasierklinge erzeugt. Mit Hilfe der Zugprüfmaschine zwickiLine 2,5 kN von Zwick Roell wurde der kritische Spannungsintensitätsfaktor (K_{IC}) ermittelt, wobei mehrere Proben in einer Serie gemessen wurden.

5.4.6. Einkristallstrukturen

Es wurde ein geeigneter Kristall ausgewählt und anschließend das Diffraktometer STOE IPDS2 verwendet. Die Struktur wurde mit dem Programm ShelXS gelöst und mit ShelXL optimiert. Die Messtemperaturen lagen zwischen 150 und 260 K.

5.4.7. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als Rasterelektronenmikroskop kam ein TopCon SM 300 zum Einsatz, wobei eine Beschleunigungsspannung von 20 kV angewendet wurde. Das Gerät ist mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEM) als Detektor ausgerüstet. Auf die Probenoberfläche wurde eine dünne Goldschicht aufgebracht um eine Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten.

5.4.8. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker NanoBay 300 gemessen, die Auswertung wurde mit Hilfe der Software MestReNova erstellt. Soweit nicht anders angegeben wurde als Lösemittel CDCl_3 gewählt, andernfalls deuteriertes DMSO. Die Einstellungen wurden für jede Probe angepasst.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, t = Triplett, td = Triplett von Dublett, q = Quartett, m = Multiplett

5.4.9. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Als Eluent wurde HFIP mit 50 mmol/L Natriumtrifluoracetat bei einer Flussrate von 1 mL/min verwendet. Die Untersuchungen wurden auf einer Agilent 1100 mit Degasser, Autosampler, Säulenofen ($T=25^\circ\text{C}$), VW-Detektor ($\lambda=254\text{ nm}$) und RI- Detektor durchgeführt. Der Säulensatz umfasste eine Agilent Oligopore-, eine PL Oligopore- und eine PL Mixed D-Säule. Die Kalibration des Säulensatzes erfolgte mit engverteilten PMMA-Standards.

5.4.10. Bestimmung des Epoxidäquivalents (EEW).

Das EEW wurde mittels Titration, wie in Kapitel 3.1.1 ab S. 7 und von Utaloff[198] beschrieben worden ist, durch eine Mehrfachtitration bestimmt. Die Titration wurde automatisch mit dem Gerät Titrino der Firma Metrohm durchgeführt.

5.4.11. Formulierung von EP-Mischungen

In Anlehnung an eine von Utaloff[198] beschriebene Methode wurden die verwendeten Epoxidharze zunächst zwei Stunden im Vakuum bei etwa 50 mbar und 70°C - 80°C entgast um Verunreinigungen zu entfernen. Hiernach wurde das Harz mit Additiven und nachfolgend mit den Härtern versetzt. Feste Härter wie DAIPB (113), DATMB (114), DAPI (115), 4,4'-DDS (16) und M-DEA (30) wurden zunächst im Epoxidharz mit einem Dissolver gelöst, wobei falls erforderlich erhöhte Temperaturen und verminderter Druck angewendet wurden. Hierbei wurde die thermische Belastung des Härters minimiert, um eine partielle Reaktion oder sogar ein Aushärten zu vermeiden.

Bei der Härtung mit Diaminen wurde das Verhältnis mit Hilfe des EEW und den AHEW, d. h. des Verhältnissen von N-H-Gruppen zu Oxirangruppen, auf 1 zu 1 eingestellt. Bei der Härtung mittels DICY wurden entsprechend von Angaben in der Literatur[143] auf 100 Teile Harz 4 Teile DICY (36) sowie 2 Teile des Beschleunigers Fenuron (37) eingesetzt. Soweit alle Komponenten bei RT fließfähig waren, wurde der Speedmixer DAC 400.1 VAC-P mit 2000 U/min, 10 mbar, verwendet. Beim Vorliegen von festen oder schmelzbaren Komponenten wurde der Dissolver DISPERMAT der Firma VMA-GETZMANN eingesetzt. Je nach Löslichkeit und Schmelztemperaturen der Komponenten wurde bei bis zu 4000 U/min und maximal 120°C gerührt, falls notwendig unter reduziertem Druck.

5.4.12. Härtungsregime

EP-Systeme für Glasübergangstemperaturen zwischen 190°C – 200°C: 1 h bei 90°C, 2 h bei 180°C, Heizrate 1°C/min

EP-Systeme für Glasübergangstemperaturen zwischen 120°C – 150°C: 2 h bei 80°C, 90 min bei 130°C, Heizrate 2°C/min

Mit DICY gehärtete Systeme (DGEBA oder EP-Novolak als Harz): 1 h bei 110°C, 1 h bei 130°C, 2 h bei 200°C, Heizrate 1°C/min.

Alle Proben wurden in einem programmierbaren Umluftofen ausgehärtet. Nach Beendigung des Härtungsprogrammes wurden sie im abkühlenden Ofen belassen, um das Bilden von Spannungsrissen zu vermeiden.

5.4.13. UL-94-V-Test

Die UL-94-V-Klassifizierung (V-0, V-1, V-2) wurde nach DIN IEC 60695-11-10 bestimmt, unter Einsatz einer 50 W-Flamme. Die Probenmaße betrugen 70 x 13,0 x 4 mm³.

5.4.14. Cone-Kalorimetrie

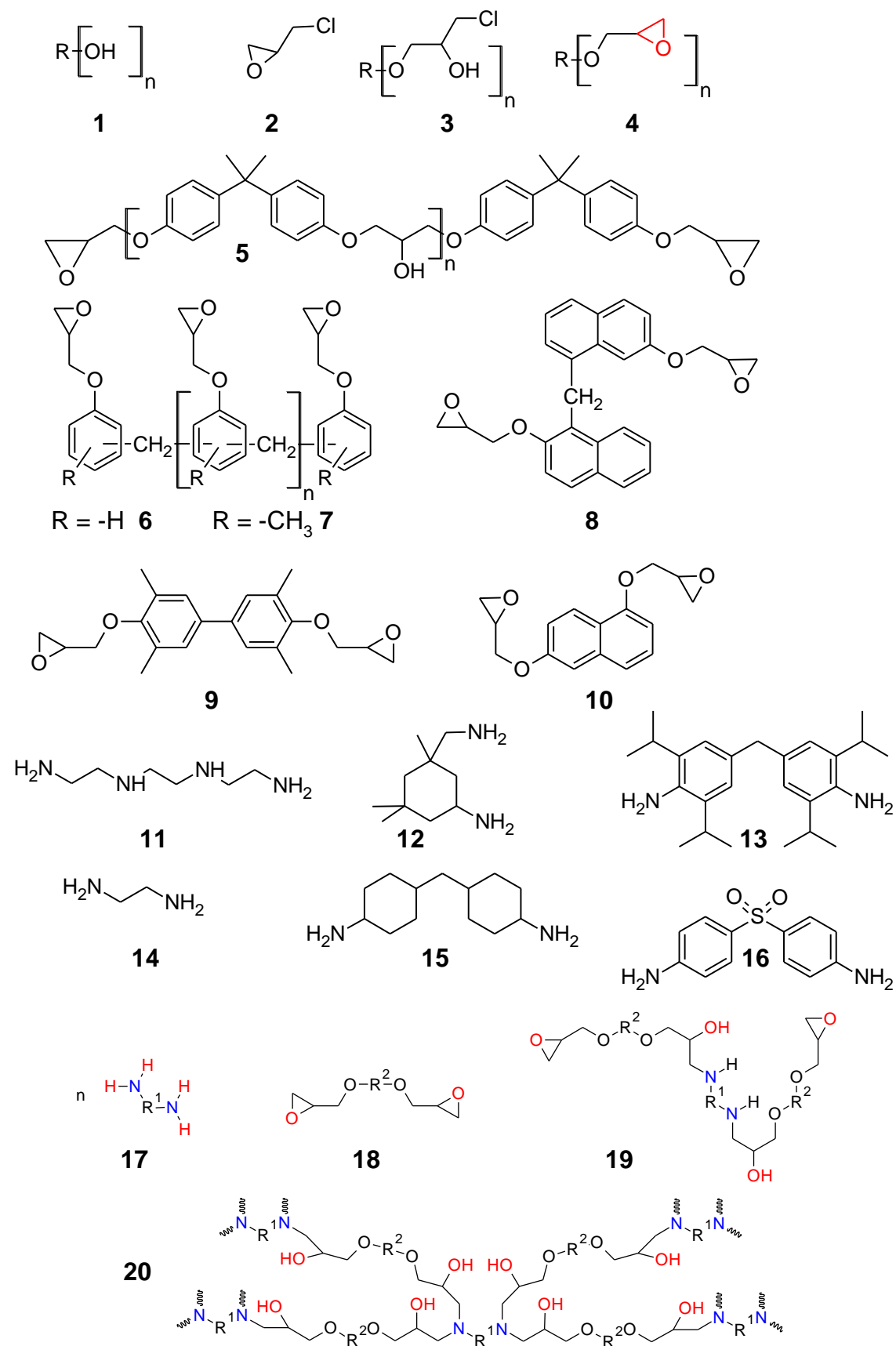
Es kam ein Cone-Kalorimeter der Firma FTT (UK) nach ISO 5660 zum Einsatz mit einem externen Wärmestrom von 50 kW/m². Die Probengröße betrug 100 x 100 x 4 mm³. Vor der Messung wurde ihre Rückseite mit Aluminiumfolie bedeckt.

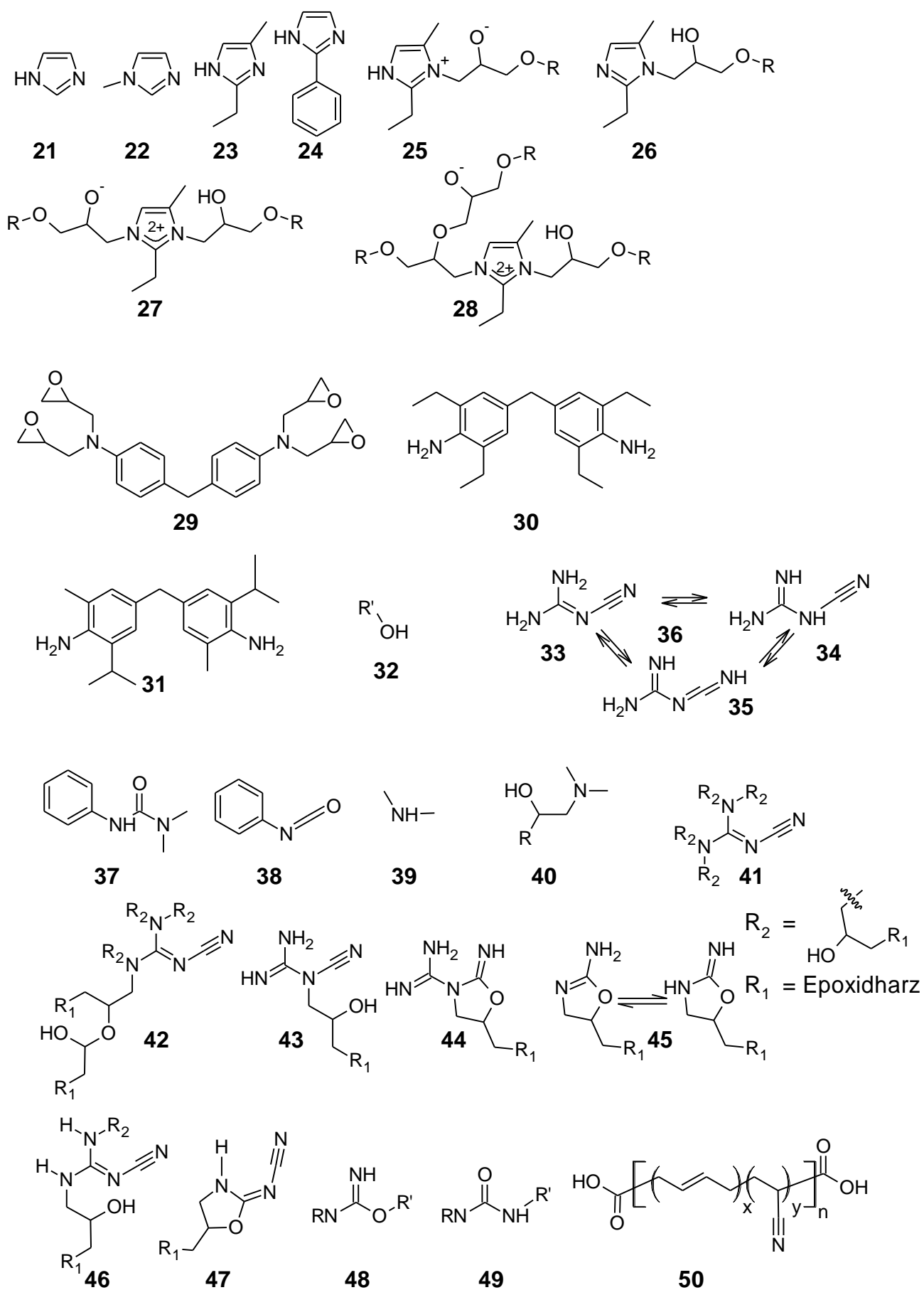
5.4.15. Reaktionskinetik

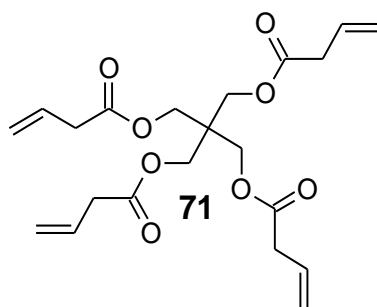
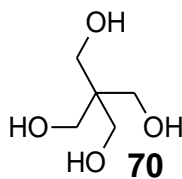
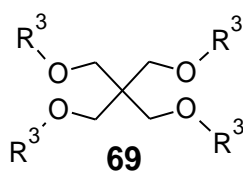
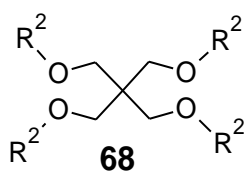
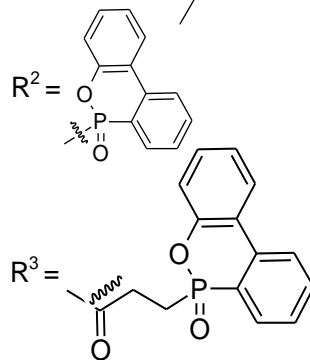
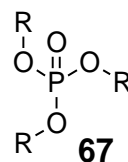
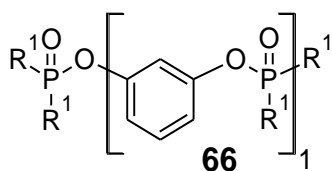
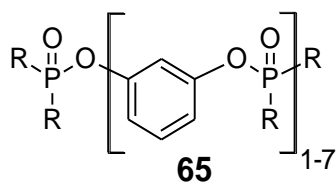
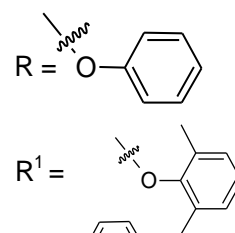
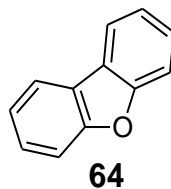
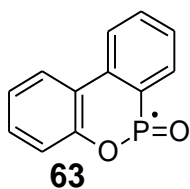
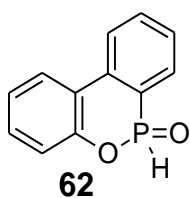
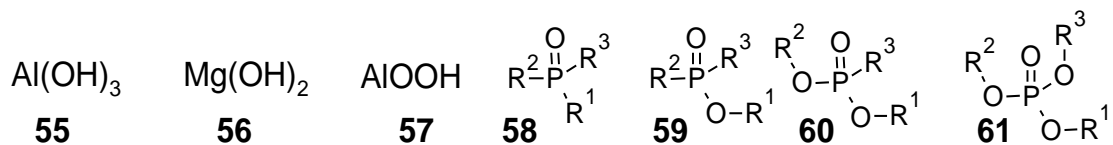
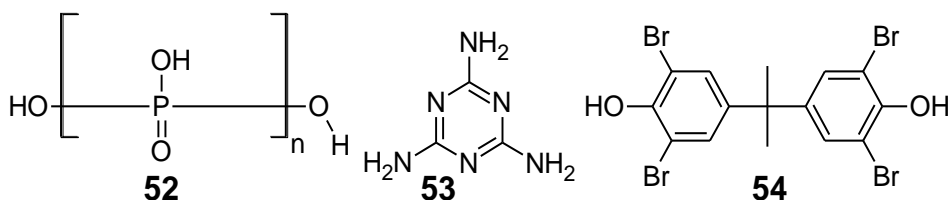
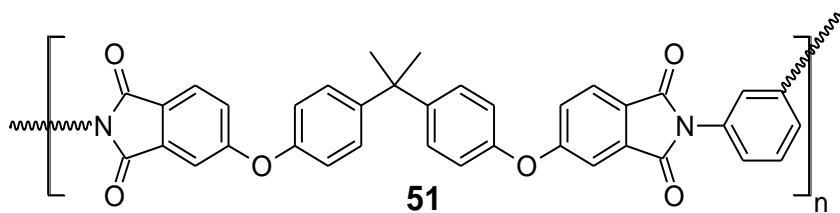
Mittels DSC wurde die Härtungsreaktion von Epoxidharzsystemen aufgezeichnet und im Anschluss die Reaktionskinetik mit dem Kamal-Sourour-Modell beschrieben, das computergestützt numerisch gelöst wurde. Als Software kam Altaxo 4.0 zum Einsatz, welche von Dr. Dirk Lellinger, Fraunhofer LBF, entwickelt worden war.

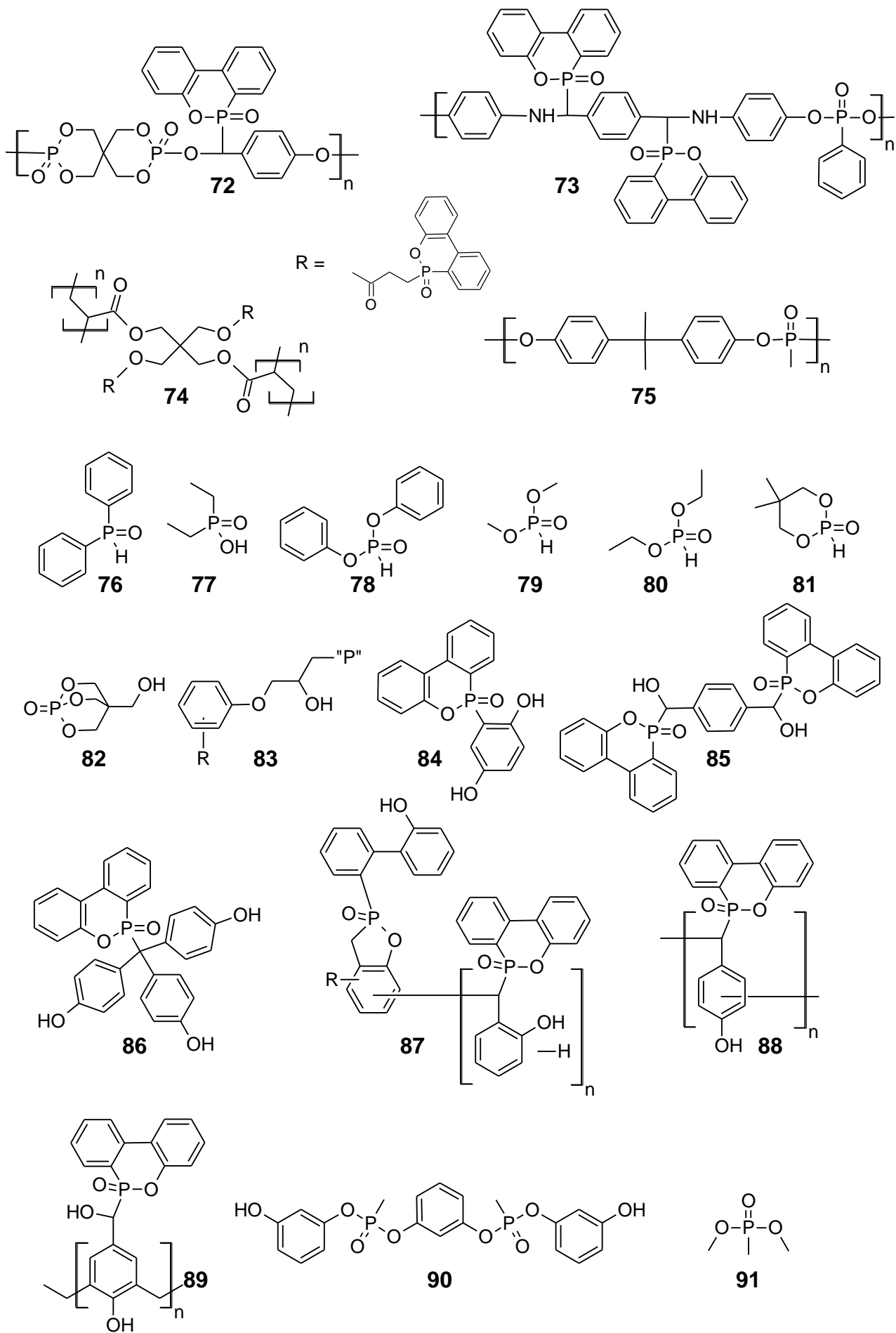
6. Anhang

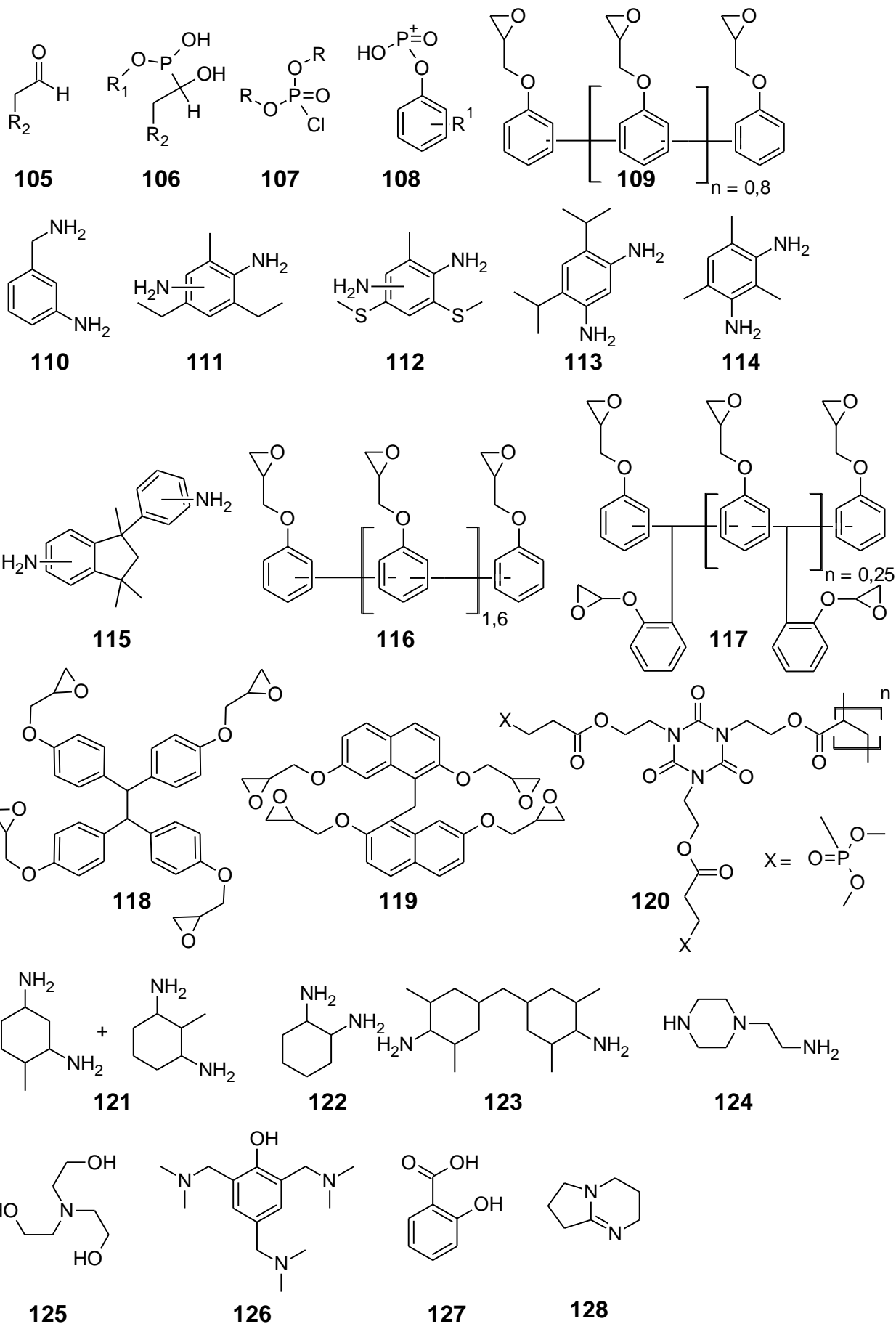
6.1. Verzeichnis der Substanzen

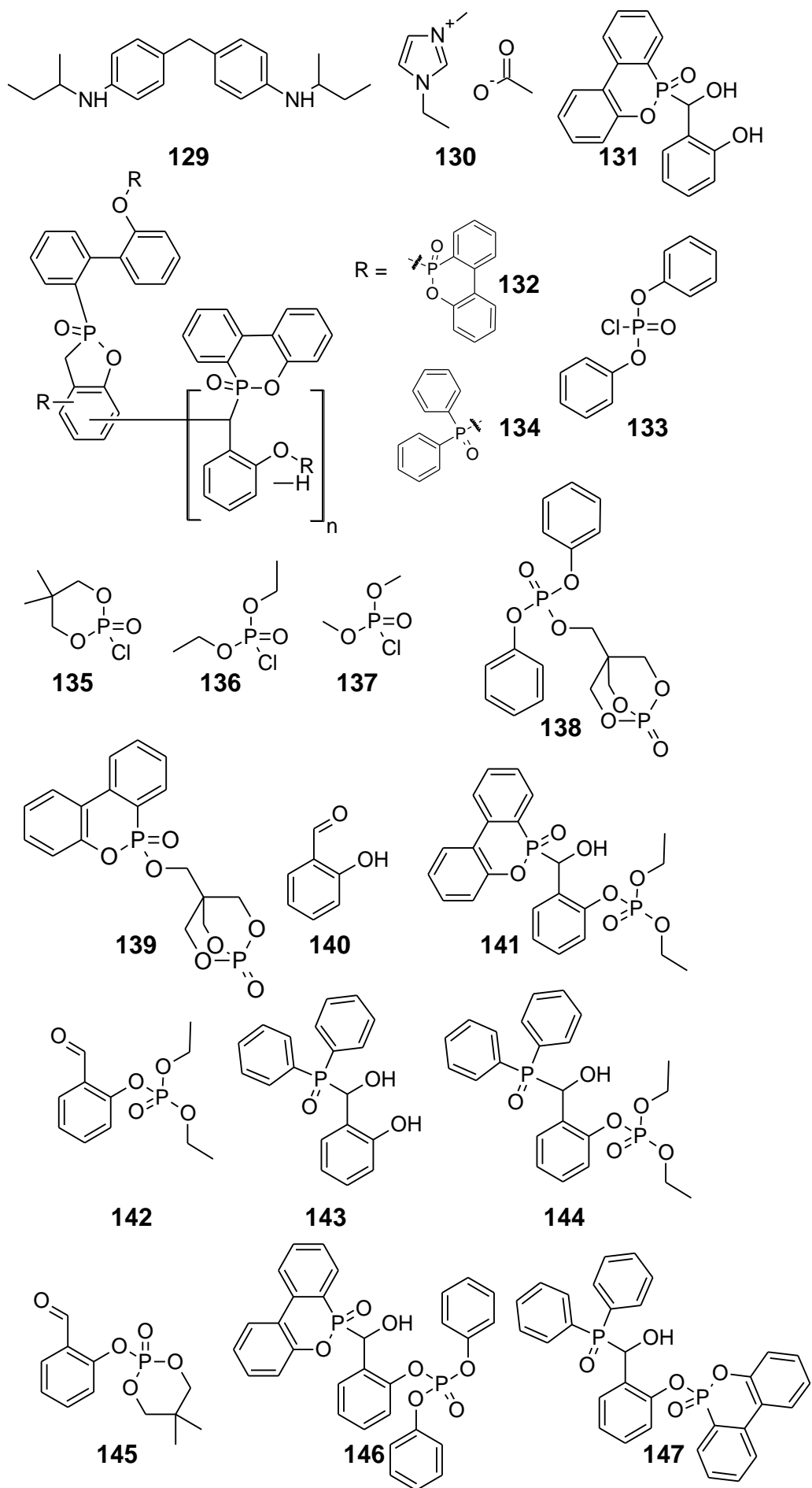


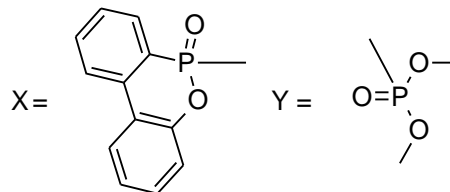
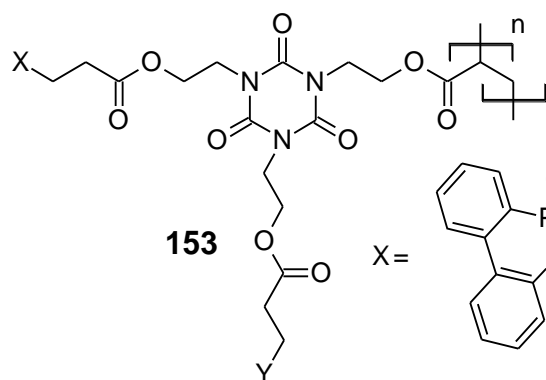
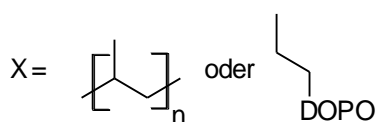
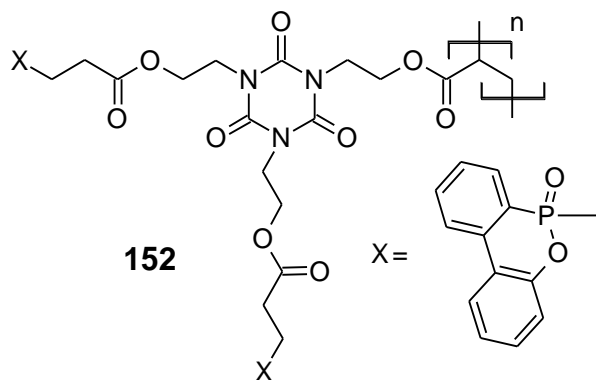
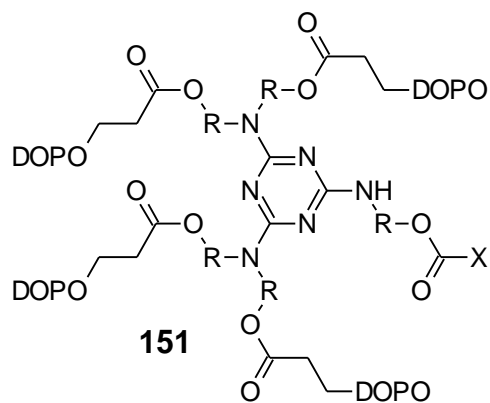
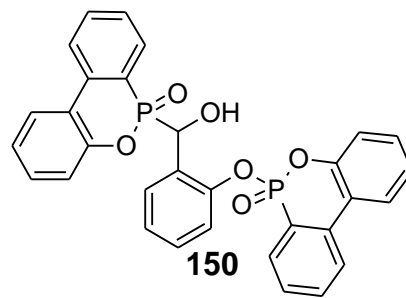
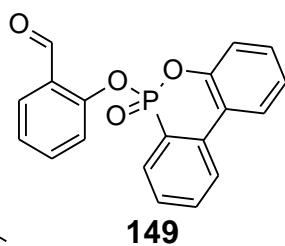
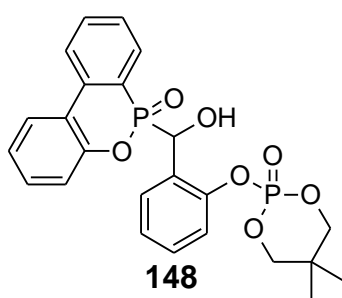












6.2. Literaturverzeichnis

1. PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data*. 2016.
2. pinfa, *Innovative and Sustainable Flame Retardants in Transportation*. September 2010.
3. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Leeuwendal, K.K. Shen, und D. Schubert, *Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **64**(3): S. 419-425.
4. C.A. Wilkie und A.B. Morgan, *Fire retardancy of polymeric materials*. 2nd ed. 2010, Boca Raton: CRC Press. xiii, 823 Seiten.
5. *The flame retardants market*. 16.02.2018; Hier verfügbar: <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>.
6. *Global Flame Retardants Market by Chemistry, 2016; Global Flame Retardants Consumption by Region, 2016* (cited by <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>). IHS Consulting 2017, 2017.
7. *Vergleich Daten von IHS Consulting 2014* (zitiert von <https://www.flameretardants-online.com/>) mit Daten von *Townsend solutions estimate 2012* (zitiert von Ciesielski, M. Burk, B. Heinzmann, C. Döring, M. 2 - *Fire-retardant high-performance epoxy-based materials A2 - Wang, De-Yi* 2016).
8. E. Petrie, *Epoxy Adhesive Formulations*. 2006, United States of America: McGraw-Hill.
9. C.M. Schmidt, *Selbst aufgenommene Bilder*. 2016.
10. *By Taktoa - Own work, CC BY-SA 3.0*, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=13676420>. 22 February 2010.
11. R.P. Brown, *Report 135, Polymers in Sport and Leisure, RAPRA REVIEW REPORTS*. 2001.
12. W. Hollstein, *Statorkapselung in Motoren – Epoxid- und PUR-Systeme erfüllen höchste Ansprüche*, in *Leichtbau-Technologien im Automobilbau: Werkstoffe - Fertigung - Konzepte*, W. Siebenpfeiffer, Editor. 2014, Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden. S. 34-37.
13. G.W. Ehrenstein, G. Riedel, und P. Trawiel, *Brief Characterization of Key Polymers*, in *Thermal Analysis of Plastics*. 2004, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. S. 320-370.
14. B. Ellis, *Chemistry and technology of epoxy resins*. 1993, London; New York: Blackie Academic & Professional.
15. R. Walter und M. Bodo, *Formulierung von kleb- und dichtstoffen*. 2004: Vincentz Network.
16. H. Lee und K. Neville, *Handbook of epoxy resins*. 1967.
17. S.H. Goodman, *Handbook of thermoset plastics*. 1986, Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications.
18. J.A. Brydson, *Plastics materials*. 1966, London; Princeton (N.J.): Iliffe; Van Nostrand.
19. D.B. Miracle und S.L. Donaldson, *ASM Handbook, Volume 21 - Composites*. 2001, ASM International.
20. M. Ciesielski, B. Burk, C. Heinzmann, und M. Döring, *2 - Fire-retardant high-performance epoxy-based materials A2 - Wang, De-Yi*, in *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*. 2017, Woodhead Publishing. S. 3-51.
21. H.Q. Pham und M.J. Marks, *Epoxy Resins*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
22. L. Zang, *Schnellhärtende, prozessangepasste Epoxidharzformulierungen für Verbundwerkstoffe*. 2013, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
23. B. Müller und W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen : das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*. 2004, Hannover: Vincentz.
24. G.W. Ehrenstein, G. Riedel, und P. Trawiel, *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, in *Thermal Analysis of Plastics*. 2004, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. S. 1-110.
25. J. Murphy, *Additives for plastics handbooks*. 2001.
26. R.R. Jay, *Direct Titration of Epoxy Compounds + Aziridines*. *Analytical Chemistry*, 1964. **36**(3): S. 667-&.
27. *ISO 9702:1996, Plastics -- Amine epoxide hardeners -- Determination of primary, secondary and tertiary amine group nitrogen content*. 1996.
28. F.G. Garcia, P.M. da Silva, B.G. Soares, und J.R. Briones, *Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners*. *Polymer Testing*, 2007. **26**(1): S. 95-101.

29. F.G. Garcia, F. Matusalem, M.E. Leyva, und A.A.A. Queiroz, *Determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners by a method of potentiometric titration*. Materia-Rio De Janeiro, 2010. **15**(1): S. 70-75.
30. A. Farkas und P.F. Strohm, *Imidazole Catalysis in Curing of Epoxy Resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1968. **12**(1): S. 159-&.
31. Y.R. Ham, S.H. Kim, Y.J. Shin, D.H. Lee, M. Yang, J.H. Min, und J.S. Shin, *A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010. **16**(4): S. 556-559.
32. J.M. Barton und P.M. Shepherd, *The curing reaction of an epoxide resin with 2-ethyl-4-methylimidazole, a calorimetric study of the kinetics of formation of epoxide-imidazole adducts*. Die Makromolekulare Chemie, 1975. **176**(4): S. 919-930.
33. J.W. Sujit Das, Devin West, Susan M. Schexnayder, *Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis*. 2016.
34. Airbus, *Information - A350 XWB Key Features Which Make the Difference*.
35. Boeing. *Advanced Composite Use*. 30.12.2016; Hier verfügbar: <http://www.boeing.com/commercial/787/by-design/#/advanced-composite-use/carbon-laminate>.
36. H. Composites, *Safety Data Sheet - HexFlow® RTM 6*. 2000.
37. M. Döring, M. Ciesielski, und C. Heinzmann, *Synergistic Flame Retardant Mixtures in Epoxy Resins*, in *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science*. 2012, American Chemical Society. S. 295-309.
38. D. Fata und W. Possart, *Aging behavior of a hot-cured epoxy system*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **99**(5): S. 2726-2736.
39. M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, und A. Schäfer, *Advanced Flame-Retardant Epoxy Resins for Composite Materials*, in *Fire and Polymers V*. 2009, American Chemical Society. S. 174-190.
40. M.W. Jawitz und M.J. Jawitz, *Materials for rigid and flexible printed wiring boards*. 2007.
41. T. Guthner und B. Hammer, *Curing of Epoxy-Resins with Dicyandiamide and Urones*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **50**(8): S. 1453-1459.
42. M.D. Gilbert, N.S. Schneider, und W.J. Macknight, *Mechanism of the Dicyandiamide Epoxide Reaction*. Macromolecules, 1991. **24**(2): S. 360-369.
43. G. Zeppenfeld, L. Matejka, P. Spacek, P. Schmidt, und K. Dusek, *Curing of Epoxides - Reaction of Dicyanodiamide with Phenylglycidyl Ether*. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1989. **172**: S. 185-194.
44. M. Gundjian und K.C. Cole, *Effect of copper on the curing and structure of a DICY-containing epoxy composite system*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **75**(12): S. 1458-1473.
45. C.A. May, *Epoxy resins: chemistry and technology*. 1988, New York: M. Dekker.
46. S.A. Zahir, *Advances in Organic Coatings Science and Technology*, 1982. **4**: S. 83-102.
47. T.F. Saunders, M.F. Levy, und J.F. Serino, *Mechanism of Tertiary Amine-Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins*. Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry, 1967. **5**(7pa1): S. 1609-&.
48. H.M. Chong und A.C. Taylor, *The microstructure and fracture performance of styrene-butadiene-methylmethacrylate block copolymer-modified epoxy polymers*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(19): S. 6762-6777.
49. S. Chaudhary, P. Surekha, D. Kumar, C. Rajagopal, und P.K. Roy, *Amine-Functionalized Poly(styrene) Microspheres as Thermoplastic Toughener for Epoxy Resin*. Polymer Composites, 2015. **36**(1): S. 174-183.
50. A.M.W. F. J. McGarry, *Research Report*. School of Engineering, MIT, Cambridge, Mass., 1966.
51. D. Kim, J.O. Beak, Y. Choe, und W. Kim, *Cure kinetics and mechanical properties of the blend system of epoxy/diaminodiphenyl sulfone and amine terminated polyetherimide-carboxyl terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) block copolymer*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005. **22**(5): S. 755-761.
52. J.N. Zhang, S.Q. Deng, Y.L. Wang, und L. Ye, *Role of rigid nanoparticles and CTBN rubber in the toughening of epoxies with different cross-linking densities*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2016. **80**: S. 82-94.

53. W.D. Bascom, R.L. Cottingham, R.L. Jones, and P. Peyser, *The fracture of epoxy- and elastomer-modified epoxy polymers in bulk and as adhesives*. Journal of Applied Polymer Science, 1975. **19**(9): S. 2545-2562.
54. J.S. Zhang, Y.T. Wang, X.S. Wang, G.W. Ding, Y.Q. Pan, H.F. Xie, Q.M. Chen, and R.S. Cheng, *Effects of Amino- Functionalized Carbon Nanotubes on the Properties of Amine-Terminated Butadiene- Acrylonitrile Rubber- Toughened Epoxy Resins*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(13).
55. S. Grishchuk, L. Sorochynska, O.C. Vorster, and J. Karger-Kocsis, *Structure, thermal, and mechanical properties of DDM-hardened epoxy/benzoxazine hybrids: Effects of epoxy resin functionality and ETBN toughening*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(6): S. 5082-5093.
56. J.W. Zhang, H.D. Zhang, and Y.L. Yang, *Polymerization-induced bimodal phase separation in a rubber-modified epoxy system*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **72**(1): S. 59-67.
57. S.Y. Li, X.Z. Han, and Q.Y. Zhang, *Morphologies and mechanical properties of epoxy resins toughened by hydroxyl-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer*. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 1997. **18**(9): S. 1541-1545.
58. S. Balakrishnan and D. Raghavan, *Acrylic, elastomeric, particle-dispersed epoxy-clay hybrid nanocomposites: Mechanical properties*. Macromolecular Rapid Communications, 2004. **25**(3): S. 481-485.
59. S.R. Mousavi and I.A. Amraei, *Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resin using MBS core-shell rubber particles*. Journal of Composite Materials, 2015. **49**(19): S. 2357-2363.
60. J. Wang, Magee, D., Schneider, J. A., *Dynamic Mechanical Properties and Fracture Surface Morphologies of Core-Shell Rubber (CSR) Toughened Epoxy at Liquid Nitrogen (Ln2) Temperatures*, in *Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE) 2009; 18-21 May 2009*; . 2009, Society for the Advancement of Materials and Process Engineering; Covina, CA, United States: Baltimore, MD; United States
61. M.I. Giannotti, M.J. Galante, P.A. Oyanguren, and C.I. Vallo, *Role of intrinsic flaws upon flexural behaviour of a thermoplastic modified epoxy resin*. Polymer Testing, 2003. **22**(4): S. 429-437.
62. M.I. Giannotti, M.S. Solsona, M.J. Galante, and P.A. Oyanguren, *Morphology control in polysulfone-modified epoxy resins by demixing behavior*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**(2): S. 405-412.
63. R.D. Brooker, A.J. Kinloch, and A.C. Taylor, *The Morphology and Fracture Properties of Thermoplastic-Toughened Epoxy Polymers*. Journal of Adhesion, 2010. **86**(7): S. 726-741.
64. B. Francis, S. Thomas, J. Jose, R. Ramaswamy, and V.L. Rao, *Hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: miscibility, morphology and mechanical properties*. Polymer, 2005. **46**(26): S. 12372-12385.
65. B. Francis, V.L. Rao, R. Ramaswamy, S. Jose, S. Thomas, and K.V.S.N. Raju, *Morphology, viscoelastic properties, and mechanical behavior of epoxy resin modified with hydroxyl-terminated poly(ether ether ketone) oligomer with pendent tert-butyl groups*. Polymer Engineering and Science, 2005. **45**(12): S. 1645-1654.
66. F.H. Liu, Z.G. Wang, Y.L. Wang, and B. Zhang, *Copolymer Networks from Carboxyl-Containing Polyaryletherketone and Diglycidyl Ether of Bisphenol-A: Preparation and Properties*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2010. **48**(23): S. 2424-2431.
67. J. Moosburger-Will, J. Jager, S. Horn, and C. Wellhausen, *Investigation of phase morphology of polyetherimide-toughened epoxy resin by scanning probe microscopy*. Polymer Testing, 2012. **31**(8): S. 1008-1018.
68. M. Bakar, J. Kobusinska, and J. Szczerba, *Mechanical properties of epoxy resin modified with polycarbonate and reactive polybutadiene*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(5): S. 2892-2897.
69. Z.-P. Zou, X.-B. Liu, Y.-P. Wu, B. Tang, M. Chen, and X.-L. Zhao, *Hyperbranched polyurethane as a highly efficient toughener in epoxy thermosets with reaction-induced microphase separation*. RSC Advances, 2016. **6**(22): S. 18060-18070.

70. *Polyetherimide resin additives*. 14.01.2017; Hier verfügbar: <https://www.sabic-ip.com/gep/en/ProductsAndServices/SpecialtyAdditivesandIntermediatesProductPages/ultempiresinsadditives.html>.
71. C.M. Schmidt, *Synthese amphiphiler Blockcopolymer und Untersuchung der Strukturbildung in Substanz und in selektiven Lösungsmitteln*, in *Fachbereich Chemie*. 2013, Universität Darmstadt.
72. M.T. Bashar, U. Sundararaj, und P. Mertiny, *Morphology and mechanical properties of nanostructured acrylic tri-block-copolymer modified epoxy*. *Polymer Engineering and Science*, 2014. **54**(5): S. 1047-1055.
73. T.Q. Li, M.J. Heinzer, L.F. Francis, und F.S. Bates, *Engineering Superior Toughness in Commercially Viable Block Copolymer Modified Epoxy Resin*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2016. **54**(2): S. 189-204.
74. J.X. Wu, Y.S. Thio, und F.S. Bates, *Structure and properties of PBO-PEO diblock copolymer modified epoxy*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2005. **43**(15): S. 1950-1965.
75. M. Morell, X. Ramis, F. Ferrando, Y.F. Yu, und A. Serra, *New improved thermosets obtained from DGEBA and a hyperbranched poly(ester-amide)*. *Polymer*, 2009. **50**(23): S. 5374-5383.
76. M. Seiler, *Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering*. *Fluid Phase Equilibria*, 2006. **241**(1-2): S. 155-174.
77. M.G. Sari, B. Ramezanzadeh, M. Shahbazi, und A.S. Pakdel, *Influence of nanoclay particles modification by polyester-amide hyperbranched polymer on the corrosion protective performance of the epoxy nanocomposite*. *Corrosion Science*, 2015. **92**: S. 162-172.
78. D. Lingaraju, D. Suneel, und S. Lakshmi, *Studies of mechanical properties of carbon fabric-polymer hybrid nanocomposite*. 2012, 2012. **47**(2): S. 6.
79. Y.J.V. Ruban, S.G. Mon, und D.V. Roy, *Processing and thermal/mechanical studies of unsaturated polyester toughened epoxy composites filled with amine functionalized carbon nanotubes*. *International Journal of Plastics Technology*, 2011. **15**(2): S. 133-149.
80. N.R. Paluvai, S. Mohanty, und S.K. Nayak, *Effect of Nanoclay on the Mechanical, Thermal, and Water Absorption Properties of an UP-toughened Epoxy Network*. *Journal of Adhesion*, 2016. **92**(10): S. 840-861.
81. A. Asif, V.L. Rao, und K.N. Ninan, *Nanoclay reinforced thermoplastic toughened epoxy hybrid syntactic foam: Surface morphology, mechanical and thermo mechanical properties*. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2010. **527**(23): S. 6184-6192.
82. C. Vivekanandhan und P.S. Sampath, *Effect of nanoclay on the mechanical behavior of epoxy composites*. *Materials Testing*, 2016. **58**(10): S. 903-907.
83. A. Dorigato, A. Pegoretti, und M. Quaresimin, *Thermo-mechanical characterization of epoxy/clay nanocomposites as matrices for carbon/nanoclay/epoxy laminates*. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2011. **528**(19-20): S. 6324-6333.
84. L. Wang, K. Wang, L. Chen, Y.W. Zhang, und C.B. He, *Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2006. **37**(11): S. 1890-1896.
85. Y. Wang, Q.Q. Ni, Y.F. Zhu, und T. Natsuki, *Fabrication of Functionally Graded Nano-TiO₂-Reinforced Epoxy Matrix Composites*. *Polymer Composites*, 2014. **35**(3): S. 557-563.
86. L. Merad, B. Benyoucef, M.J.M. Abadie, und J.P. Charles, *Characterization and Mechanical Properties of Epoxy Resin Reinforced with TiO₂ Nanoparticles*. *Experimental Techniques*, 2014. **38**(1): S. 59-66.
87. O. Asi, *Mechanical Properties of Glass-Fiber Reinforced Epoxy Composites Filled with Al₂O₃ Particles*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2009. **28**(23): S. 2861-2867.
88. Z.J. Wu, Q. Zhuo, T. Sun, und Z. Wang, *Mechanical Properties of Epoxy Resins Reinforced with Synthetic Boehmite (AlOOH) Nanosheets*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. **132**(5).
89. B.R. Teipel und J. Grunlan, *Synergy in epoxy nanocomposites with cellulose nanocrystals and Boehmite*. *Green Materials*, 2014. **2**(4): S. 222-231.
90. T. Sun, Z.J. Wu, Q. Zhuo, X. Liu, Z. Wang, und H.Y. Fan, *Surface functionalized boehmite sheets filled epoxy composites with enhanced mechanical and thermal properties*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014. **25**(12): S. 1604-1609.

91. R.M. Boumbimba, C. Froustey, P. Viot, und P. Gerard, *Low velocity impact response and damage of laminate composite glass fibre/epoxy based tri-block copolymer*. Composites Part B-Engineering, 2015. **76**: S. 332-342.
92. M.A. Downey und L.T. Drzal, *Toughening of carbon fiber-reinforced epoxy polymer composites utilizing fiber surface treatment and sizing*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2016. **90**: S. 687-698.
93. M. DeCarli, K. Kozielski, W. Tian, und R. Varley, *Toughening of a carbon fibre reinforced epoxy anhydride composite using an epoxy terminated hyperbranched modifier*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(14): S. 2156-2166.
94. K. Utałoff, M. Kothmann, M. Ciesielski, M. Döring, T. Neumeyer, V. Altstadt, I. Gorman, und M. Henningsen, *Improvement of fracture toughness and glass transition temperature of DGEBA-based epoxy systems using toughening and crosslinking modifiers*. 2017.
95. T.K.C. Dr. Elmar Witten (AVK), Michael Kühnel (CCeV), *Composites Market Report 2016 - Market developments, trends, outlook and challenges*. 2016.
96. C.E. Bakis, L.C. Bank, V.L. Brown, E. Cosenza, J.F. Davalos, J.J. Lesko, A. Machida, S.H. Rizkalla, und T.C. Triantafillou, *Fiber-reinforced polymer composites for construction-state-of-the-art review*. Journal of Composites for Construction, 2002. **6**(2): S. 73-87.
97. D.-P.T.K. Dipl.-Ing. Michael Kühnel, *The global CFRP market 2016* 2016.
98. S.K. Mazumdar, *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*. 2001: CRC Press.
99. A.R. Bunsell und J. Renard, *Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials*. Taylor & Francis, 2005.
100. B. Schartel, B. Perret, B. Dittrich, M. Ciesielski, J. Kramer, P. Müller, V. Altstadt, L. Zang, und M. Döring, *Flame Retardancy of Polymers: The Role of Specific Reactions in the Condensed Phase*. Macromolecular Materials and Engineering, 2016. **301**(1): S. 9-35.
101. B. Perret, B. Schartel, K. Stoss, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Kramer, und V. Altstadt, *A New Halogen-Free Flame Retardant Based on 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide for Epoxy Resins and their Carbon Fiber Composites for the Automotive and Aviation Industries*. Macromolecular Materials and Engineering, 2011. **296**(1): S. 14-30.
102. B. Perret, B. Schartel, K. Stoss, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, und V. Altstadt, *Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation*. European Polymer Journal, 2011. **47**(5): S. 1081-1089.
103. B. Schartel, A.I. Balabanovich, U. Braun, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, und D. Pospiech, *Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(4): S. 2260-2269.
104. J.L. Bolland und G. Gee, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**(0): S. 236-243.
105. J.L. Bolland und G. Gee, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**(0): S. 244-252.
106. G. Gryn'ova, J.L. Hodgson, und M.L. Coote, *Revising the mechanism of polymer autooxidation*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011. **9**(2): S. 480-490.
107. A.B. Morgan und J.W. Gilman, *An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions*. Fire and Materials, 2013. **37**(4): S. 259-279.
108. *Fire Retardancy in 2009*.
109. M. Rakotomalala, S. Wagner, und M. Döring, *Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications*. Materials, 2010. **3**(8): S. 4300-4327.
110. S. Miyata, T. Imahashi, und H. Anabuki, *Fire-Retarding Polypropylene with Magnesium-Hydroxide*. Journal of Applied Polymer Science, 1980. **25**(3): S. 415-425.
111. U. Glauner, U. Storzer, H. Keller, und H. Rieckert, *Halogen-free flame retardant*. 2009.

112. G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, und M. Zammarano, *Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **74**(3): S. 457-464.
113. *Inorganic*. 11.11.2016; Hier verfügbar: <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/inorganic>.
114. A. Laachachi, M. Ferriol, M. Cochez, J.M.L. Cuesta, und D. Ruch, *A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate)*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): S. 1373-1378.
115. T.C. Alex, C.S. Kumar, A.J. Kailath, R. Kumar, S.K. Roy, und S.P. Mehrotra, *Analysis of Mechanically Induced Reactivity of Boehmite Using Kinetics of Boehmite to gamma-Al₂O₃ Transformation*. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2011. **42**(3): S. 592-603.
116. B. Osterath, *Plastik, das den Flammen trotzt*, in *Nachrichten aus der Chemie*. 2015, GDCh. S. 122-125.
117. *Besserer Flammenschutz bei Leiterplatten mit modifizierten Faserverbundkunststoffen*. 13.11.2016; Hier verfügbar: <http://www.maschinenmarkt.vogel.de/besserer-flammenschutz-bei-leiterplatten-mit-modifizierten-faserverbundkunststoffen-a-327828/index3.html>.
118. P.P. Mardilovich, A.I. Trokhimets, und M.V. Zaretskii, *Use of IR spectroscopy in the study of phase transformations of boehmite*. Journal of Applied Spectroscopy, 1984. **40**(3): S. 295-298.
119. B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, D. Ruch, M. Cochez, und V. Toniazio, *Tentative links between thermal diffusivity and fire-retardant properties in poly(methyl methacrylate)-metal oxide nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(7): S. 1183-1193.
120. J.J. Zhang, Q.A. Ji, P. Zhang, Y.Z. Xia, und Q.S. Kong, *Thermal stability and flame-retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/boehmite nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(7): S. 1211-1218.
121. K.H. Pawlowski und B. Scharrel, *Flame retardancy mechanisms of aryl phosphates in combination with boehmite in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(3): S. 657-667.
122. G. Droval, I. Aranberri, J. Ballester, M. Verelst, und J. Dexpert-Ghys, *Synthesis and characterization of thermoplastic composites filled with gamma-boehmite for fire resistance*. Fire and Materials, 2011. **35**(7): S. 491-504.
123. P. Müller, M. Morys, A. Sut, C. Jäger, B. Illerhaus, und B. Scharrel, *Melamine poly(zinc phosphate) as flame retardant in epoxy resin: Decomposition pathways, molecular mechanisms and morphology of fire residues*. Polymer Degradation and Stability, 2016. **130**: S. 307-319.
124. P. Müller und B. Scharrel, *Melamine poly(metal phosphates) as flame retardant in epoxy resin: Performance, modes of action, and synergy*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(24).
125. T. Sun, Q. Zhuo, Y.P. Chen, und Z.J. Wu, *Synthesis of boehmite and its effect on flame retardancy of epoxy resin*. High Performance Polymers, 2015. **27**(1): S. 100-104.
126. U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Scharrel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, und D. Pospiech, *Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites*. Polymer, 2006. **47**(26): S. 8495-8508.
127. W.C. Zhang, X.D. He, T.L. Song, Q.J. Jiao, und R.J. Yang, *The influence of the phosphorus-based flame retardant on the flame retardancy of the epoxy resins*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **109**: S. 209-217.
128. J.W. Hastie, *Molecular-Basis of Flame Inhibition*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry, 1973. **A 77**(6): S. 733-754.
129. L. Zang, S. Wagner, M. Ciesielski, P. Müller, und M. Döring, *Novel star-shaped and hyperbranched phosphorus-containing flame retardants in epoxy resins*. Polymers for Advanced Technologies, 2011. **22**(7): S. 1182-1191.
130. H.D. Peerlings, W.D. Podszun, und M.D. Wagner, *Mikroverkapselter roter Phosphor*. 2002.
131. E.D. Weil und S.V. Levchik, *Flame Retardants for Plastics and Textiles*, in *Flame Retardants (Second Edition)*. 2016, Hanser. S. I-XX.
132. C.A. Harper, *Handbook of building materials for fire protection*. McGraw-Hill handbooks. 2004, New York: McGraw-Hill.
133. U. Braun, *Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel in*

Thermoplasten. 2005, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

134. X.Q. Liu, J.Y. Liu, und S.J. Cai, *Comparative study of aluminum diethylphosphinate and aluminum methylethylphosphinate-filled epoxy flame-retardant composites*. Polymer Composites, 2012. **33**(6): S. 918-926.
135. X.Q. Liu, J.Y. Liu, S. Sun, J. Chen, und S.J. Cai, *Novel flame-retardant epoxy based on zinc methylethyl phosphinate*. Fire and Materials, 2014. **38**(5): S. 599-608.
136. A. Sut, S. Greiser, C. Jager, und B. Schartel, *Aluminium diethylphosphinate versus ammonium polyphosphate: A comprehensive comparison of the chemical interactions during pyrolysis in flame-retarded polyolefine/poly(phenylene oxide)*. Thermochimica Acta, 2016. **640**: S. 74-84.
137. T. Mariappan und C.A. Wilkie, *Flame retardant epoxy resin for electrical and electronic applications*. Fire and Materials, 2014. **38**(5): S. 588-598.
138. U. Braun, B. Schartel, M.A. Fichera, und C. Jager, *Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(8): S. 1528-1545.
139. B. Schartel, *Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development?* Materials, 2010. **3**(10): S. 4710-4745.
140. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology VOLUME 222*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol 222, 2013. **222**: S. Auf Seite 43.
141. R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, M. Döring, U. Braun, U. Knoll, und B. Schartel, *Effective halogen-free flame retardants for carbon fibre-reinforced epoxy composites*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(15): S. 4981-4984.
142. P. Müller, *Mehrfunktionelle phosphorhaltige Flammenschutzmittel für Epoxidharze*. 2013, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
143. M. Ciesielski, A. Schäfer, und M. Döring, *Novel efficient DOPO-based flame-retardants for PWB relevant epoxy resins with high glass transition temperatures*. Polymers for Advanced Technologies, 2008. **19**(6): S. 507-515.
144. P. Müller, Y. Bykov, und M. Döring, *New star-shaped phosphorus-containing flame retardants based on acrylates for epoxy resins*. Polymers for Advanced Technologies, 2013. **24**(9): S. 834-840.
145. X. Wang, Y. Hu, L. Song, W.Y. Xing, und H.D.A. Lu, *Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **92**(1): S. 164-170.
146. H. Wermter, T. Futterer, R. Vogt, M. Döring, und M. Ciesielski, *Duromer, production method, use and compositions*. 2015.
147. C. Hamciuc, T. Vlad-Bubulac, D. Serbezeanu, I.D. Carja, E. Hamciuc, G. Lisa, und V.F. Perez, *Environmentally friendly fire-resistant epoxy resins based on a new oligophosphonate with high flame retardant efficiency*. Rsc Advances, 2016. **6**(27): S. 22764-22776.
148. M.A. LEBEL, L. Kagumba, und P. Go, *Phosphonate polymers, copolymers, and their respective oligomers as flame retardants for polyester fibers*. 2012.
149. B.D. Just, S. Imeri, H.D. Keller, und U.D. Storzer, *Härtbare Epoxidharzformulierungen mit Polyester-Flammenschutzmittel*. 2011.
150. X. Wang, Y. Hu, L. Song, W.Y. Xing, H.D.A. Lu, P. Lv, und G.X. Jie, *Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer*. Polymer, 2010. **51**(11): S. 2435-2445.
151. P.Y. Moy, A.I. Gregor, R.L. Pirelli, und D.A. Bright, *Oligomeric bis-phosphate flame retardants and compositions containing the same*. 2008.
152. L.-P. Gao, D.-Y. Wang, Y.-Z. Wang, J.-S. Wang, und B. Yang, *A flame-retardant epoxy resin based on a reactive phosphorus-containing monomer of DODPP and its thermal and flame-retardant properties*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(7): S. 1308-1315.
153. W.K. Chin, M.D. Shau, und W.C. Tsai, *Synthesis, Structure, and Thermal-Properties of Epoxy-Imide Resin Cured by Phosphorylated Diamine*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1995. **33**(3): S. 373-379.
154. Z.X. Weng, T. Senthil, D.X. Zhuo, L.J. Song, und L.X. Wu, *Flame retardancy and thermal properties of organoclay and phosphorous compound synergistically modified epoxy resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(18).

155. X.H. Zhang, F. Liu, S. Chen, und G.R. Qi, *Novel flame retardant thermosets from nitrogen-containing and phosphorus-containing epoxy resins cured with dicyandiamide*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(4): S. 2391-2397.
156. J.H. Hu, J.Y. Shan, D.H. Wen, X.X. Liu, J.Q. Zhao, und Z. Tong, *Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **109**: S. 218-225.
157. M. Hussain, R.J. Varley, M. Zenka, und G.P. Simon, *Synthesis, thermal behavior, and cone calorimetry of organophosphorus epoxy materials*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(13): S. 3696-3707.
158. A. Schäfer, S. Seibold, O. Walter, und M. Döring, *Novel high T-g flame retardancy approach for epoxy resins*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(2): S. 557-560.
159. H. Ai, K. Xu, H. Liu, und M.C. Chen, *Preparation and Properties of Novel Phosphorus-Containing Binaphthyl Epoxy Polymer*. Polymer Engineering and Science, 2009. **49**(10): S. 1879-1885.
160. H. Ai, K. Xu, H. Liu, M.C. Chen, und X.J. Zhang, *Synthesis, Characterization, and Curing Properties of Novel Phosphorus-Containing Naphthyl Epoxy Systems*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(1): S. 541-546.
161. S. Seibold, A. Schäfer, W. Lohstroh, O. Walter, und M. Döring, *Phosphorus-containing terephthalaldehyde adducts - Structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **108**(1): S. 264-271.
162. X.J. Tian, Z.W. Wang, Q. Yu, Q.Y. Wu, und J. Gao, *Synthesis and Property of Flame Retardant Epoxy Resins Modified with 2-(Diphenylphosphinyl)-1,4-benzenediol*. Chemical Research in Chinese Universities, 2014. **30**(5): S. 868-873.
163. C. Xie, B.R. Zeng, H. Gao, Y.T. Xu, W.A. Luo, X.Y. Liu, und L.Z. Dai, *Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorous-containing curing agent*. Polymer Engineering and Science, 2014. **54**(5): S. 1192-1200.
164. P. Müller, Y. Bykov, O. Walter, und M. Döring, *New phosphorus-containing quinone derivatives*. Heteroatom Chemistry, 2012. **23**(4): S. 383-394.
165. P. Müller, O. Fuhr, und M. Döring, *New Phosphorus-Containing Quinone Derivatives II: Tri- and Tetraphosphorylated Quinone Derivatives*. Heteroatom Chemistry, 2013. **24**(4): S. 252-262.
166. C.S. Wang und J.Y. Shieh, *Phosphorus-containing dihydric phenol or naphthol-advanced epoxy resin or cured*. 2001, Google Patents.
167. S.X. Cai und C.H. Lin, *Flame-retardant epoxy resins with high glass-transition temperatures from a novel trifunctional curing agent: Dopotriol*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2005. **43**(13): S. 2862-2873.
168. T.H. Ho, H.J. Hwang, J.Y. Shieh, und M.C. Chung, *Thermal and physical properties of flame-retardant epoxy resins containing 2-(6-oxido-6H-dibenz < c,e > < 1,2 > oxaphosphorin-6-yl)-1,4-naphthalenediol and cured with dicyanate ester*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(12): S. 2077-2083.
169. Y.Q. Xiong, X.Y. Zhang, J. Liu, M.M. Li, F. Guo, X.N. Xia, und W.J. Xu, *Synthesis of novel phosphorus-containing epoxy hardeners and thermal stability and flame-retardant properties of cured products*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **125**(2): S. 1219-1225.
170. Y. Liu, Y. Zhang, Z.H. Cao, und Z.P. Fang, *Synthesis and performance of three flame retardant additives containing diethyl phosphite/phenyl phosphonic moieties*. Fire Safety Journal, 2013. **61**: S. 185-192.
171. L. Gu, G. Chen, und Y. Yao, *Two novel phosphorus-nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **108**: S. 68-75.
172. W.H. Xu, A. Wirasaputra, S.M. Liu, Y.C. Yuan, und J.Q. Zhao, *Highly effective flame retarded epoxy resin cured by DOPO-based co-curing agent*. Polymer Degradation and Stability, 2015. **122**: S. 44-51.
173. Q.Q. Luo, Y.C. Yuan, C.L. Dong, S.M. Liu, und J.Q. Zhao, *High performance fire-retarded epoxy imparted by a novel phenophosphazine-containing antifiaming compound at ultra-low loading*. Materials Letters, 2016. **169**: S. 103-106.

174. H. Liu, K. Xu, H.L. Cai, J.X. Su, X. Liu, Z.E. Fu, und M.C. Chen, *Thermal properties and flame retardancy of novel epoxy based on phosphorus-modified Schiff-base*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012. **23**(1): S. 114-121.
175. Y.L. Liu, *Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl-) substituent*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2002. **40**(3): S. 359-368.
176. Y.L. Liu, G.H. Hsiue, und Y.S. Chiu, *Synthesis, characterization, thermal, and flame retardant properties of phosphate-based epoxy resins*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1997. **35**(3): S. 565-574.
177. Y.W. Bai, X.D. Wang, und D.Z. Wu, *Novel Cyclolinear Cyclotriphosphazene-Linked Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Characterization, and Flammability Characteristics*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. **51**(46): S. 15064-15074.
178. J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Döring, R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, und B. Scharrel, *A novel DOPO-based diamine as hardener and flame retardant for epoxy resin systems*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. **293**(6): S. 503-514.
179. C.H. Lin, S.L. Chang, L.A. Peng, S.P. Peng, und Y.H. Chuang, *Organo-soluble phosphinated polyimides from asymmetric diamines*. *Polymer*, 2010. **51**(17): S. 3899-3906.
180. C.H. Lin und C.H. Lin, *Synthesis and properties of polyimides derived from 1,4-Bis(4-aminophenoxy)-2-(6-oxido-6H-dibenzo[*c,e*] [1,2]oxaphosphorin-6-yl) phenylene*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2007. **45**(14): S. 2897-2912.
181. W.C. Liu, R.J. Varley, und G.P. Simon, *A phosphorus-containing diamine for flame-retardant, high-functionality epoxy resins. I. Synthesis, reactivity, and thermal degradation properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **92**(4): S. 2093-2100.
182. Y.L. Liu, G.H. Hsiue, R.H. Lee, und Y.S. Chiu, *Phosphorus-containing epoxy for flame retardant .3. Using phosphorylated diamines as curing agents*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. **63**(7): S. 895-901.
183. C.H. Lin, S.L. Chang, und P.W. Cheng, *Dietheramine from an alkaline-stable phosphinated bisphenol for soluble polyetherimides*. *Polymer*, 2011. **52**(5): S. 1249-1255.
184. B. Scharrel, U. Braun, A.I. Balabanovich, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R.M. Perez, J.K.W. Sandler, und V. Altstadt, *Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener*. *European Polymer Journal*, 2008. **44**(3): S. 704-715.
185. C.H. Lin, S.X. Cai, und C.H. Lin, *Flame-retardant epoxy resins with high glass-transition temperatures. II. Using a novel hexafunctional curing agent: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-yl-tris(4-aminophenyl) methane*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2005. **43**(23): S. 5971-5986.
186. J.Y. Shieh und C.S. Wang, *Synthesis and properties of novel phosphorus-containing hardener for epoxy resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. **78**(9): S. 1636-1644.
187. K. Hayashi, Y. Satou, und T. Nakamura, *Phosphorus-atom-containing oligomer composition, curable resin composition, cured product thereof, and printed circuit board*, D. Corporation, Editor. 2012: Japan.
188. Y.L. Liu, *Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac*. *Polymer*, 2001. **42**(8): S. 3445-3454.
189. S.M. Lee und I.K. Sung, *Phosphorus-containing phenol novolac resin, hardener comprising the same and epoxy resin composition*. 2010.
190. S. Levchik und M. Buczek, *Epoxy resin composition containing reactive flame retardant phosphonate oligomer and filler*. 2004.
191. Y.L. Liu, C.S. Wu, K.Y. Hsu, und T.C. Chang, *Flame-retardant epoxy resins from o-cresol novolac epoxy cured with a phosphorus-containing aralkyl novolac*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2002. **40**(14): S. 2329-2339.
192. T. Wu, A.M. Piotrowski, Q. Yao, und S.V. Levchik, *Curing of epoxy resin with poly(*m*-phenylene methylphosphonate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **101**(6): S. 4011-4022.
193. K.J. Calzia, A. Forcum, und A.J. Lesser, *Comparing reinforcement strategies for epoxy networks using reactive and non-reactive fortifiers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **102**(5): S. 4606-4615.

194. C.F. Kins, G. Brunklaus, und H.W. Spiess, *New Phosphonate-Based Additives for Fortification in Model Epoxies*. Macromolecules, 2013. **46**(6): S. 2067-2077.
195. M. Henningsen, A. Kaffee, J.F. Stumbe, M. Döring, A. Schmidt, L. Zang, V. Altstaedt, und J. Krämer, *Production of cured epoxy resins with flame-retardant phosphonates*. 2013, Google Patents.
196. A. Schmidt, *Neue Epoxidharzsysteme für Komposit-Anwendungen*. 2010, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
197. J. Krämer, *Struktur und Eigenschaften eines modular aufgebauten Epoxidharzsystems für LCM-Anwendungen*. 2015.
198. K. Utaloff, *Neue Harzsysteme für Faserverbundwerkstoffe*. 2016, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
199. E.D. Weil und V. Choudhary, *Flame-Retarding Plastics and Elastomers with Melamine*. Journal of Fire Sciences, 1995. **13**(2): S. 104-126.
200. A. Mukherjee, *Melamine derivatives - An alternative to traditional flame retardants*. Plastics Engineering, 2001. **57**(2): S. 42-+.
201. D.M. Pröbster, *Isoliermasse zur Herstellung einer Isolierschicht auf einem Raketen-Feststofftreibsatz*. 1987.
202. S. Noe', *Melamine purification process*. 2001.
203. M.A. Sherald, U.S.N.B.o. Standards, U.S.-J.C.P.i.N.R.P.o.F. Research, und Safety, *Fire research and safety: proceedings of the third joint panel conference of the U.S.-Japan Cooperative Program in Natural Resources, held March 13-17, 1978, at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD*. 1979: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off.
204. J.W. Hastie und C.L. McBee, *Mechanistic Studies of Halogenated Flame Retardants: The Antimony-Halogen System*, in *Halogenated Fire Suppressants*. 1975, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. S. 118-148.
205. L.J. Qian, L.J. Ye, G.Z. Xu, J. Liu, und J.Q. Guo, *The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(6): S. 1118-1124.
206. H. Liu, X.D. Wang, und D.Z. Wu, *Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **103**: S. 96-112.
207. M. El Gouri, A. El Bachiri, S.E. Hegazi, M. Rafik, und A. El Harfi, *Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(11): S. 2101-2106.
208. U. Braun, *Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel in Thermoplasten*, in *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)*. 2005, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM): Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).
209. *Flame Retardants Fact Sheet - Melamine phosphates*. cited 2016 09.11.2016; Hier verfügbar: <http://www.cefic-efra.com/index.php/en/9-efra/publications-and-press/359-melamine-phosphates>.
210. T. Orhan, N.A. Isitman, J. Hacaloglu, und C. Kaynak, *Thermal degradation mechanisms of aluminium phosphinate, melamine polyphosphate and zinc borate in poly(methyl methacrylate)*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(10): S. 1780-1787.
211. A. Sut, S. Greiser, C. Jäger, und B. Schartel, *Synergy in flame-retarded epoxy resin*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017. **128**(1): S. 141-153.
212. L.F. Xu, C.H. Lei, R.J. Xu, X.Q. Zhang, und F. Zhang, *Functionalization of alpha-zirconium phosphate by polyphosphazene and its effect on the flame retardance of an intumescent flame retardant polypropylene system*. Rsc Advances, 2016. **6**(81): S. 77545-77552.
213. K. Langfeld, A. Wilke, A. Sut, S. Greiser, B. Ulmer, V. Andrievici, P. Limbach, M. Bastian, und B. Schartel, *Halogen-free fire retardant styrene-ethylene-butylene-styrene-based thermoplastic elastomers using synergistic aluminum diethylphosphinate-based combinations*. Journal of Fire Sciences, 2015. **33**(2): S. 157-177.
214. U. Braun, H. Bahr, und B. Schartel, *Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6*. E-Polymers, 2010: S. 14.

215. F. Samyn und S. Bourbigot, *Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6/aluminum phosphinate/melamine polyphosphate/organomodified clay: Interactions between the constituents?* Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(11): S. 2217-2230.
216. M. Coquelle, S. Duquesne, M. Casetta, J. Sun, X.Y. Gu, S. Zhang, und S. Bourbigot, *Flame Retardancy of PA6 Using a Guanidine Sulfamate/Melamine Polyphosphate Mixture*. Polymers, 2015. **7**(2): S. 316-332.
217. H.D. Bauer, F.D. Eisenträger, S.D. Hörold, und W.D. Krause, *Stabilisiertes Flammenschutzmittel*. 2006.
218. H.W. Prinzler, *From the History of the Discovery of Phosphorus*. Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 1993. **78**(1-4): S. 1-13.
219. R.J. Huxtable, *The shocking history of phosphorus: A biography of the devil's element*. Nature, 2000. **405**(6782): S. 15-16.
220. A.F. Holleman, E. Wiberg, und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2007, Berlin; New York: de Gruyter.
221. E. Riedel und R. Alsasser, *Moderne anorganische Chemie : mit CD-ROM : [133 Tabellen]*. 2007, Berlin [u.a.: Gruyter.
222. A.K. Bhattacharya und G. Thyagarajan, *Michaelis-Arbuzov rearrangement*. Chemical Reviews, 1981. **81**(4): S. 415-430.
223. P. Savignac und B. Iorga, *Modern phosphonate chemistry*. 2003.
224. D. Enders, A. Saint-Dizier, M.I. Lannou, und A. Lenzen, *The phospho-Michael addition in organic synthesis*. European Journal of Organic Chemistry, 2006(1): S. 29-49.
225. P.J. Murphy, *Organophosphorus reagents : a practical approach in chemistry*. 2004, Oxford; New York: Oxford University Press.
226. R.A. Cherkasov, V.I. Galkin, A.B. Khabibullina, und K. Alkurdi, *Kinetics and Mechanism of the Pudovik Reaction*. Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 1990. **49**(1-4): S. 61-64.
227. J.P. Abell und H. Yamamoto, *Catalytic Enantioselective Pudovik Reaction of Aldehydes and Aldimines with Tethered Bis(8-quinolino) (TBOx) Aluminum Complex*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(32): S. 10521-10523.
228. G.D. Joly und E.N. Jacobsen, *Thiourea-catalyzed enantioselective hydrophosphonylation of imines: Practical access to enantiomerically enriched alpha-amino phosphonic acids*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(13): S. 4102-4103.
229. T.P. Kee und T.D. Nixon, *The Asymmetric Phospho-Aldol Reaction. Past, Present and Future*, in *New Aspects in Phosphorus Chemistry II*, J.-P. Majoral, Editor. 2003, Springer Berlin Heidelberg; Berlin, Heidelberg. S. 45-65.
230. F.R. Atherton, H.T. Openshaw, und A.R. Todd, *Studies on Phosphorylation .2. The Reaction of Dialkyl Phosphites with Polyhalogen Compounds in Presence of Bases - a New Method for the Phosphorylation of Amines*. Journal of the Chemical Society, 1945(Sep-): S. 660-663.
231. S.S. Le Corre, M. Berchel, H. Couthon-Gourves, J.P. Haelters, und P.A. Jaffres, *Atherton-Todd reaction: mechanism, scope and applications*. Beilstein J Org Chem, 2014. **10**: S. 1166-96.
232. E.X. Shi und C.X. Pei, *Pseudohalogenation of phosphites*. Synthesis-Stuttgart, 2004(18): S. 2995-2998.
233. R. Hardis, J.L.P. Jessop, F.E. Peters, und M.R. Kessler, *Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2013. **49**: S. 100-108.
234. D.-I.G. Hülster, *Reaction Kinetics of Thermoset Based Mortar Systems for Load Bearing Building Applications*. Journal of Plastics Technology, 2010. **6**(3): S. 27.
235. A.S. Ganapathi, S.C. Joshi, und Z. Chen, *Influence of cure kinetic, rheological and thermo-mechanical behavior on micro-level curing strain of an epoxy prepreg*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016. **124**(1): S. 305-316.
236. F.X. Perrin, T.M.H. Nguyen, und J.L. Vernet, *Chemico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA-DGEBF/amine resins cured with phenol catalysts*. European Polymer Journal, 2007. **43**(12): S. 5107-5120.
237. E.W. Crandall und W.C. Mih, *A Study of the Curing of Epoxy-Resins Using Dsc and near Ir*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1982. **184**(Sep): S. 141-Orpl.

238. M.R. Kamal und S. Sourour, *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*. Polymer Engineering & Science, 1973. **13**(1): S. 59-64.
239. G.W. Ehrenstein, G. Riedel, und P. Trawiel, *Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*, in *Thermal Analysis of Plastics*. 2004, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. S. 236-299.
240. E.A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials Vol. 2*. 1997, San Diego, Calif. [u.a: Acad. Press.
241. G.W. Ehrenstein, G. Riedel, und P. Trawiel, *Thermogravimetry (TG)*, in *Thermal Analysis of Plastics*. 2004, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. S. 139-171.
242. N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, T. Sainsbury, G.H. Liaghat, und S. Vahid, *Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials - a review of the current status*. Nanoscale, 2015. **7**(23): S. 10294-10329.
243. S. Mostovoy und E.J. Ripling, *Fracture Toughness of an Epoxy System*. Journal of Applied Polymer Science, 1966. **10**(9): S. 1351-&.
244. V.B. Gupta, L.T. Drzal, und M.J. Rich, *The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. **30**(11): S. 4467-4493.
245. A. Apicella, R. Tessieri, und C. de Cataldis, *Sorption modes of water in glassy epoxies*. Journal of Membrane Science, 1984. **18**: S. 211-225.
246. P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, und L. Barral, *Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(1): S. 71-80.
247. J.M. Zhou und J.P. Lucas, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy*. Polymer, 1999. **40**(20): S. 5505-5512.
248. S. Mahale, D. Rajamani, A. Revathi, M.R. Prakash, S. Srihari, und R.M.V.G.K. Rao, *Hot-wet property characterisation of a high-temperature cured glass-epoxy composite in immersion environment*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2004. **23**(17): S. 1883-1892.
249. B. Schartel und U. Braun, *Comprehensive fire behaviour assessment of polymeric materials based on cone calorimeter investigations*. E-Polymers, 2003.
250. J.R. Hall, *Fires involving appliance housings - Is there a clear and present danger?* Fire Technology, 2002. **38**(2): S. 179-198.
251. M.O. Bundy, T., *Full-Scale Flammability Measures for Electronic Equipment*. NIST Technical Note 1461, August 2004.
252. *Flammability UL 94 V 2017* 28.01.2017; Hier verfügbar: <http://www.ul-ttc.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability-ul-94-v.html>.
253. A.B. Morgan und M. Bundy, *Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics*. Fire and Materials, 2007. **31**(4): S. 257-283.
254. V. Babrauskas und R.D. Peacock, *Heat release rate: The single most important variable in fire hazard*. Fire Safety Journal, 1992. **18**(3): S. 255-272.
255. V. Babrauskas, *Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing*. Fire and Materials, 1995. **19**(6): S. 243-252.
256. B. Schartel und T.R. Hull, *Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data*. Fire and Materials, 2007. **31**(5): S. 327-354.
257. R.A. Pearson und A.F. Yee, *Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(7): S. 2571-2580.
258. Z.Q. Song und W.E. Baker, *Chemical-Reactions and Reactivity of Primary, Secondary, and Tertiary Diamines with Acid Functionalized Polymers*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1992. **30**(8): S. 1589-1600.
259. H.P. Liu, A. Uhlherr, R. Varley, und M.K. Bannister, *Influence of substituents on the kinetics of epoxy/aromatic diamine resin systems*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2004. **42**(13): S. 3143-3156.
260. Hexcel, *Hex Ply® M18/1 - Product Data* Hexcel.
261. T.D. Chang und J.O. Brittain, *Studies of epoxy resin systems: Part D: Fracture toughness of an epoxy resin: A study of the effect of crosslinking and sub-Tg aging*. Polymer Engineering & Science, 1982. **22**(18): S. 1228-1236.
262. R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, und M. Döring, *Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical*

- properties of DGEBA cured with 4,4'-DDS*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(2): S. 341-353.
263. A. Kobayashi, S. Matsui, 谷井翔太, S. Tanii, 河崎顕人, A. Kawasaki, und K. Morinaga, *Epoxy resin composition, cured product, fiber-reinforced composite material, fiber-reinforced resin molded article, and method for producing fiber-reinforced resin molded article (siehe englische Übersetzung)*. 2016, DIC-Corporation.
 264. D.P.P. Christoph Meier, Prof. Dr. Manfred Döring, *High temperature epoxy resins: Latent curing with various imidazoles and further enhancement of the mechanical and flame retardant properties*. 2015.
 265. H.E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 1957. **29**(11): S. 1702-1706.
 266. L. Merad, P. Bourson, Y. Guedra, F. Jochem, und B. Benyoucef, *Kinetic study of the RTM6/TiO₂ by DSC/TGA for improved hardness of resin*. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 2012. **11**(1): S. 37-44.
 267. J.M. Kenny, *Determination of autocatalytic kinetic model parameters describing thermoset cure*. Journal of Applied Polymer Science, 1994. **51**(4): S. 761-764.
 268. J.S. Shim, W. Lee, und J.S. Jang, *Dsc Cure Studies of High-Performance Epoxy-Resins .1. The Reaction with 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone (Dds)*. Polymer Journal, 1991. **23**(7): S. 903-910.
 269. B. Tieke, *Makromolekulare Chemie eine Einführung*. 2005.
 270. S. Nagendiran, M. Alagar, und I. Hamerton, *Octasilsesquioxane-reinforced DGEBA and TGDDM epoxy nanocomposites: Characterization of thermal, dielectric and morphological properties*. Acta Materialia, 2010. **58**(9): S. 3345-3356.
 271. A. Chandramohan, M. Mandhakini, K. Dinakaran, und M. Alagar, *Thermal, electrical and morphological properties of DGEBA/DDM and TGDDM/DDM epoxies modified by a flexible diepoxide and octaphenylamine-POSS*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013. **32**(9): S. 602-611.
 272. K. Hayashi, M. Kimura, K. Morinaga, und S. Matsui, *Epoxidharz, Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz, härtbare Harzzusammensetzung und gehärtetes Produkt davon, faserverstärktes Verbundmaterial und geformter Gegenstand Epoxy resin, process for preparing epoxy resin, curable resin composition and cured product thereof, fiber-reinforced composite material and shaped article*. 2016, DIC Corporation.
 273. A. Schmidt, *Neue Epoxidharzsysteme für Komposit-Anwendungen*. 2011, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
 274. *Dissertation Alexander Schmidt*.
 275. L. Shechter, J. Wynstra, und R.P. Kurkij, *Glycidyl Ether Reactions with Amines*. Industrial and Engineering Chemistry, 1956. **48**(1): S. 94-97.
 276. Y. Chen, Y.-F. Zhao, Y.-W. Yin, und X.-Q. Yang, *N-phosphoryl amino acids and peptides: Part V: O-alkyl substitution effects on the 31p-nmr spectra of phosphoramidates*. Vol. 61. 1991. 31-39.
 277. *Epoxy Composites Curing with DYTEK® DCH-99 amine vs. IPDA*. Hier verfügbar: <https://dytek.invista.com/~media/INVISTA/Intermediates/DYTEK/Documents/brochures/DYTEK%20DCH-99%20Amine%20Composites%20Brochure%20pdf.ashx>.
 278. I. Hamerton, B.J. Howlin, und P. Jepson, *Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins*. Coordination Chemistry Reviews, 2002. **224**(1-2): S. 67-85.
 279. A.V. Kurnoskin, *Strength of Metalliferous Epoxy-Chelate Polymers*. Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, 1992. **29**(6): S. 483-498.
 280. L.H. Gade, *Koordinationschemie*. 2012: Wiley.
 281. Z. Rappoport, *CRC handbook of tables for organic compound identification*. 1985, Boca Raton, Fla: CRC Press.
 282. L. Wittenbecher, G. Degen, M. Henningsen, M. Maase, M. Döring, und U. Arnold, *Catalyst for curing epoxides*. 2008.
 283. C.D. Schmiedl, *Atomeffiziente Phosphorylierung von Alkoholen*. 2016, Technische Universität Darmstadt.
 284. W. Xu und G. Wang, *Synthesis of polyhydric alcohol/ethanol phosphate flame retardant and its application in PU rigid foams*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(30): S. n/a-n/a.
 285. PRIYA, Srinivasan, BALAKRISHNA, M. S., MOBIN, und S. M., *Reactions of aminophosphines and aminobis(phosphines) with aldehydes and ketones : Coordination complexes of the resultant*

- aminobis(alkylphosphineoxides) with cobalt, uranium, thorium and gadolinium salts Crystal and molecular structures of Ph[2]P(O)CH(C[6]H[4]OH-O)N(H)Ph, Ph[2]P(O)CH(OH)C[6]H[4]OH-o and Ph[2]P(O)N(H)Ph. Vol. 24. 2005, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 10.*
286. C. Xie, B. Zeng, H. Gao, Y. Xu, W. Luo, X. Liu, und L. Dai, *Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorous-containing curing agent.* Polymer Engineering & Science, 2014. **54**(5): S. 1192-1200.
 287. B. Burk, *Entwicklung neuer Flammenschutzmittel basierend auf Derivaten des 9,10-Dihydro-10-oxaphosphaphenanthren-10-oxids.* 2016, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
 288. N.N. Tian, X. Wen, Z.W. Jiang, J. Gong, Y.H. Wang, J. Xue, und T. Tang, *Synergistic Effect between a Novel Char Forming Agent and Ammonium Polyphosphate on Flame Retardancy and Thermal Properties of Polypropylene.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(32): S. 10905-10915.
 289. M. Le Bras, S. Bourbigot, und B. Revel, *Comprehensive study of the degradation of an intumescent EVA-based material during combustion.* Journal of Materials Science, 1999. **34**(23): S. 5777-5782.
 290. V. Mittal, *Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposites.* 2011, Cambridge; New York: Cambridge University Press.

Datum: 12.03.2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christian Markus Schmidt

Datum: 12.03.2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Christian Markus Schmidt

Datum: 12.03.2019

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Christian Markus Schmidt